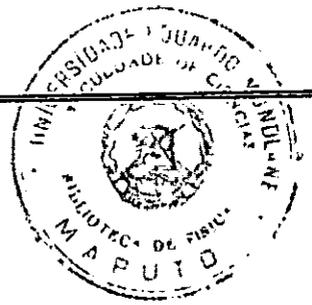


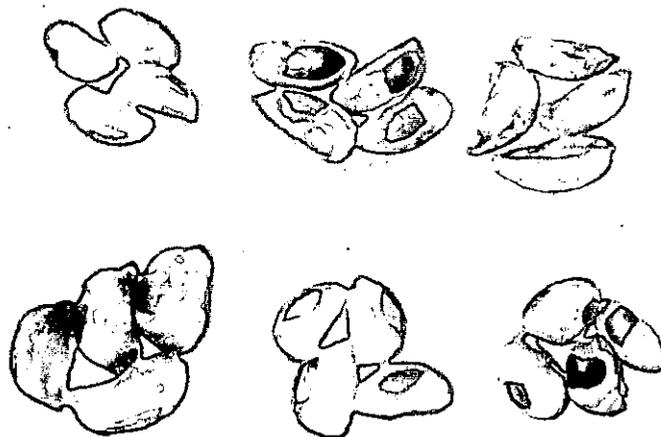
F13.07



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS**  
**Departamento de Física**

**TESE DE LICENCIATURA**

**Determinação da curva de calibração do espectrómetro de  
ressonância magnética nuclear para o óleo das sementes de mafurra**



**Supervisor: Prof. Doutor: Alexandre. M. Maphossa**

**Autor: Luciano Higino**

**Maputo, Outubro de 2003**



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS**  
**Departamento de Física**

**TESE DE LICENCIATURA**

**Determinação da curva de calibração do espectrómetro de  
ressonância magnética nuclear para o óleo das sementes de mafurra**

**Supervisor: Prof. Doutor: Alexandre. M. Maphossa**

**Autor: Luciano Higino**

**Maputo, Outubro de 2003**

**Dedicatória**

Á minha esposa Glória

Aos meus filhos, Lúcio, Clésia e Tony

Ao meu querido Pai, Luciano

A minha querida mãe, Alzira que

Não colheu os frutos, Páz a sua alma

A todos meus irmãos

Dedico

## Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos os que me ajudaram a realizar este trabalho, culminando assim o fim de uma das fases mais importantes da vida.

Agradeço:

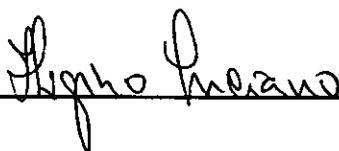
- A Deus.
- Agradecer as estimulantes discussões com o meu supervisor, Prof. Doutor. A.M.Maphossa, pelo apoio técnico, moral, material e dr. Machiane na realização deste trabalho.
- Aos docentes do departamento de física, pela assistência prestada durante a realização do curso em particular: Prof. Doutor. Rogério Utui, Prof. Doutor. Burdeinny, Prof. Doutor. Tchernych, Prof. Doutor. Akil, Dr. Narane, Dr. Saide, dr. Tomo, dr. Nhanala, Doutor eng<sup>o</sup>. Chissico e, a todos eles o meu muito obrigado.
- Á, F.A.E.F., da U.E.M. na pessoa da Prof. Dr. Telma Faria, por ter facultado o transporte para ir se buscar as amostras ,em Gaza, os meus sinceros agradecimentos.
- Ao registo académico em especial aos senhores Saul e Chimel ao corpo técnico administrativo do departamento em particular aos senhores Jorge, Narciso, Novunga, Armando e as senhoras, Etelvina, Otília e Rosa.
- Aos meus colegas Rego, Hipólito, Brito e Felisberto, pela disponibilidade permanente oferecida na resolução de questões por min colocadas.
- À empresa Fasol, pela aceitação concedida para estagiar no seu laboratório acompanhado pelas senhoras, Angélica Mate e Gracinda dos Santos os meus abraços
- Ao casal Severiano Mirace pela ajuda que me concederam durante os momentos mais difíceis da carreira.
- A toda família Ngulele e Nhabomba

## Declaração sob palavra de honra

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, aos    dias do mês de Outubro do ano de 2003

O Autor



---

Higino Luciano

## RESUMO

O presente trabalho é o resultado duma investigação na calibração do espectrómetro de r.m.n., que teve como objectivo a determinação da curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo das sementes de mafura (amostras oleaginosas) utilizando um espectrómetro do tipo Bruker minispec.

Na análise das características físicas das amostras, mediu-se o comprimento, largura e peso da semente, assim como o comprimento e largura do olho e a percentagem de óleo no arilo e na amêndoa.

Com ajuda do espectrómetro determinaram-se os tempos de relaxação para:

-Semente intacta;

- Óleo do arilo;

-Amêndoa.

Determinou-se a curva de calibração do espectrómetro de r.m.n.

1. Introdução.....	8
1.1. Breve historial .....	8
2. Objectivos.....	9
3. Fundamentos teóricos.....	9
3.1 Generalidades: .....	9
3.1.1 Tratamento clássico .....	10
3.1.2 Tratamento quântico .....	13
3.2 Relaxação.....	15
3.2.1 Tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ ).....	16
3.2.1.1 Método de Inversão e recuperação ( $180^\circ x' - \tau - 90^\circ x'$ ).....	16
3.2.1.2 Método de saturação e recuperação ( $90^\circ x' - \tau - 90^\circ x'$ ).....	18
3.2.2. Tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ).....	18
3.2.2.1 Eco de spin de Hahn: .....	19
3.2.2.2 Método de Carr-Purcell .....	20
3.2.2.3 Método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill.....	21
4. Identificação e uso das amostras .....	22
4.1 Descrição da amostra.....	22
4.2 Características físicas das amostras.....	23
4.3 Recolha e armazenamento das amostras .....	23
4.4 Uso tradicional da mafura em Moçambique.....	24
5. Resultados Experimentais .....	24
5.1 Extração de óleo por método de Soxhlet .....	26
5.2 Determinação dos tempos de relaxação $T_1$ e $T_2$ .....	28
5.2.1 Determinação do tempo de relaxação nas sementes intactas(inteiras).....	28
5.2.2 Determinação dos tempo $T_2$ de relaxação para arilo e amêndoa frescos.....	29
5.2.3 Determinação dos tempos de relaxação $T_1$ e $T_2$ dos óleos do arilo e da amêndoa..	30
5.3. Determinação da percentagem do óleo na amêndoa e arilo com espectrómetro de r.m.n. .....	31
5.3.1 Tipo de espectrómetro usado.....	32
5.3.2 Determinação da curva de calibração do espectrómetro .....	35
5.3.3 A curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo do arilo. ....	36

5.3.4 Curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo da amêndoa. ....	37
5.4 Análise e discussão dos resultados .....	39
6 Conclusões e recomendações .....	40
6.1 Conclusões.....	40
6.2 Recomendações : .....	41
7. Referências bibliográficas .....	42

## 1. Introdução

### 1.1. Breve historial

A história do desenvolvimento da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (r.m.n.) constitui um exemplo não invulgar de uma descoberta básica em ciência orientada para determinado objectivo, mas que viria a revelar-se muitíssimo mais relevante noutros ramos do saber.

No princípio dos anos 20, Stern e Gerlach verificaram que um feixe de átomos sujeito a um campo magnético não homogéneo é desviado em conformidade com a orientação dos momentos magnéticos devidos aos electrões.

Em 1939, Rabi e seus colaboradores prosseguindo as experiências de Stern-Gerlach, aplicaram radiação no domínio da rádio-frequências (r.f) submetendo um feixe de moléculas a um campo magnético homogéneo e não homogéneo ao mesmo tempo e verificaram que o feixe molecular absorvia energia. Esta era a primeira observação de r.m.n..

Seria por volta dos anos 1945/46 que se detectou a r.m.n pela primeira vez em amostras líquidas e sólidas. Procurando medir momentos magnéticos nucleares com aparelhos de maior precisão, Bloch da Universidade de Stanford e Purcell da Universidade de Harvard, observaram sinais de absorção de energia de campo r.f. na água e parafina respectivamente, acabando sendo condecorados com o prémio Nóbel da Física, em 1952, pelo reconhecimento dos seus estudos.

O primeiro espectrómetro de r.m.n. de prótons de alta resolução e com uma apreciável sensibilidade foi produzido em 1953. Um salto qualitativo teve lugar em 1970 com a introdução de técnicas de impulsos r.f., aliadas a técnicas de análise matemática baseadas em transformações de Fourier, realizadas por computador. Esta técnica veio permitir o estudo de amostras tais como, amostras de urina, sangue, tecidos humanos, assim como químicas na determinação do valor do óleo que depende da sua composição química e em particular da estrutura dos ácidos gordos. [23].

## 2. Objectivos

O presente trabalho tem como objectivos:

- Determinação ds características físicas da semente
- Determinação da curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo das sementes de mafura.
- Determinação do teor de óleo na semente de mafura utilizando r.m.n.

## 3. Fundamentos teóricos

### 3.1 Generalidades:

A espectroscopia de r.m.n., constitui um exemplo de interacção da matéria com a radiação electromagnética, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a regra de frequências de Bohr.

$$\Delta E = h\nu \quad (3.1)$$

onde:  $h = 2\pi\hbar$ , é constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação.

Ressonância magnética nuclear (Abragan 1962) [1] é o termo usado para descrever a interacção que pode ocorrer entre um campo magnético oscilante e um certo tipo de núcleos localizados em campos magéticos constantes.

O fenómeno de r.m.n. baseia-se no facto de alguns núcleos, entre eles  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  possuírem momento magnético  $\vec{\mu}$  dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{p} \quad (3.2)$$

onde  $\vec{p}$  é o momento angular do núcleo e  $\gamma$ , é a razão giromagnética é a característica particular de cada núcleo, pode tomar valores positivos ou negativos.

$$\vec{p} = \hbar\mathbf{l} \quad (3.3)$$

I é o spin nuclear (pode tomar valores inteiros ou semi-inteiros)

Um núcleo com momento magnético diferente de zero comporta-se como um dipolo magnético que gira em torno de seu próprio eixo. Colocando um spin num campo magnético externo  $\vec{B}_0$ , vai ocorrer uma interação entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{B}_0$  donde  $\vec{\mu}$  vai precessar em torno de  $\vec{B}_0$ , segundo a equação.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3.4)$$

onde  $\omega_0$ , é a frequência de **Larmor**.

No método de r.m.n., a amostra é colocada num campo magnético uniforme e é excitado por uma radiação de frequência

$$\nu = \gamma B / 2\pi \quad (3.5)$$

Uma amostra contendo prótons, com  $I=1/2$ , é constituída por um *ensemble* de spins orientados ao acaso na estrutura da amostra. Colocando-a num campo magnético  $\vec{B}_0$ , alguns núcleos orientam-se no sentido de  $\vec{B}_0$  e outros no sentido oposto. O equilíbrio térmico observa-se quando os spins em excesso formarem a magnetização de equilíbrio  $\vec{M}_0$  a qual fica orientada no sentido de  $\vec{B}_0$ .

### 3.1.1 Tratamento clássico

O fenómeno de ressonância magnética nuclear pode ser descrito em termos clássicos e quânticos.

Quando o spin é colocado em um campo magnético externo estático  $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$  haverá uma interação entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{B}_0$ . Como resultado  $\vec{\mu}$  vai precessar em torno de  $\vec{B}_0$  com uma frequência dada por:

$$\bar{\omega}_0 = \gamma \bar{B}_0 \quad (3.6)$$

A equação (3.6) conhecida como equação de ressonância, onde  $\bar{\omega}_0$  é a frequência de Larmor.

Experimentalmente a equação (3.6), pode ser satisfeita variando  $B_0$  mantendo  $\omega_0$  constante (varrimento do campo) ou mantendo  $B_0$  e variando  $\omega_0$  (varrimento de frequência). A derivação da equação (3.6) na mecânica clássica consiste na derivação da equação do momento de um spin isolado em  $\bar{B}_0$ .

Como dipolo magnético, um spin em  $B_0$  experimenta um torque (momento de força) dado por:

$$\bar{\tau} = \bar{\mu} \times \bar{B}_0 \quad (3.7)$$

O vector  $\bar{\tau}$ , também é definido como a variação do momento angular dado por:

$$\bar{\tau} = \frac{d\bar{p}}{dt} \quad (3.8)$$

A equação (3.8) pode ser reescrita usando a equação (3.2) e substituindo na equação (3.7) obtem-se:

$$\frac{d\bar{\mu}}{dt} = \gamma \bar{\mu} \times \bar{B}_0 \quad (3.9)$$

A equação (3.9) pode ser escrita em termos de componentes

$$\bar{\mu} \times \bar{B}_0 = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \mu_x & \mu_y & \mu_k \\ 0 & 0 & B_0 \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

Donde se segue que:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma \mu_y B_0 \quad (3.11)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma\mu_x B_0 \quad (3.12)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (3.13)$$

A equação (3.13) mostra que a componente z do momento não depende do tempo.

Diferenciando as equações (3.11) e (3.12) em relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{d^2\mu_x}{dt^2} = \gamma B_0 \frac{d\mu_y}{dt} \quad (3.14)$$

$$\frac{d^2\mu_y}{dt^2} = -\gamma B_0 \frac{d\mu_x}{dt} \quad (3.15)$$

Substituindo as equações (3.11 e 3.12) nas equações (3.14 e 3.15) respectivamente obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{d^2\mu_x}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_x = 0 \quad (3.16)$$

$$\frac{d^2\mu_y}{dt^2} + \gamma^2 B_0^2 \mu_y = 0 \quad (3.17)$$

As soluções das equações (3.16 e 3.17) serão:

$$\mu_x(t) = \mu_{x0} \cos(\gamma B_0 t) + \mu_{y0} \text{sen}(\gamma B_0 t) \quad (3.18)$$

$$\mu_y(t) = \mu_{x0} \text{sen}(\gamma B_0 t) + \mu_{y0} \cos(\gamma B_0 t) \quad (3.19)$$

As equações (3.18) e (3.19) mostram que o momento magnético precessa à volta do momento magnético externo  $B_0$  como mostra a figura 1 e com a velocidade angular  $\omega = \gamma B_0$  igual a equação (3.4 )

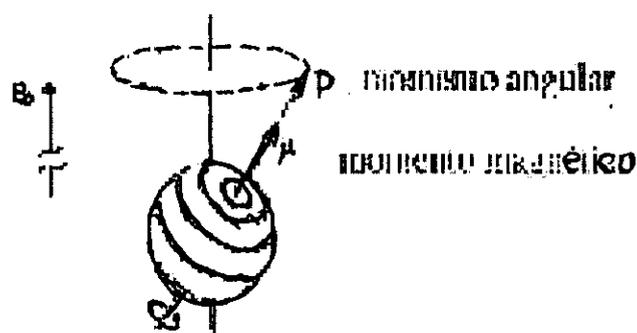


Fig.1. Precessão clássica do núcleo no campo magnético externo  $\vec{B}_0$

Esta descrição clássica embora seja de maior aplicação em muitas das interações com as quais se está familiarizado, é necessário tomar em consideração a natureza quântica dos spins nucleares individuais, pois este é quantizado por si só.

### 3.1.2 Tratamento quântico

A espectroscopia de r.m.n. é uma espectroscopia de absorção, à semelhança da espectroscopia de infravermelho ou ultravioleta.

Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação electromagnética na região de radio frequência, segundo uma propriedade fundamental de núcleos atômicos com spin nuclear diferente de zero. O spin nuclear ( $I$ ) pode tomar valores 0, 1/2, 1, 3/2,... etc, em unidades  $h/2\pi$ . [23]

Na mecânica quântica o número quântico de spin ( $I$ ) pode ser determinado a partir da massa atômica e do número atômico. Se o número atômico e a massa atômica forem pares, então o número quântico de spin será zero. Se o número atômico for par ou ímpar e a massa atômica ímpar o número quântico de spin pode tomar valores tais como; 1/2, 3/2, 5/2,... e se o número atômico for ímpar e a massa atômica par, o número quântico de spin tomará valores inteiros tais como; 1, 2, 3,... A mecânica quântica diz que o número quântico magnético ( $m$ ), pode

tomar  $(2I+1)$  valores dados por  $m = -I, -I+1, -I+2, \dots, +I$ . Um núcleo com spin  $I=1/2$  possui duas orientações possíveis nomeadamente  $m=1/2$  e  $m=-1/2$ , como mostrado na fig. 2. Na ausência de um campo magnético externo, estas orientações são iguais. Na presença de um campo magnético, os vários estados de spin nuclear adquirem energia diferente. Assim, considerando um campo magnético homogêneo e estático, aplicado a um núcleo de  $I=1/2$  a energia magnética associada ao estado de spin  $\alpha$  é diferente da correspondente ao estado  $\beta$ .

Níveis de energias para núcleos com número quântico 1/2

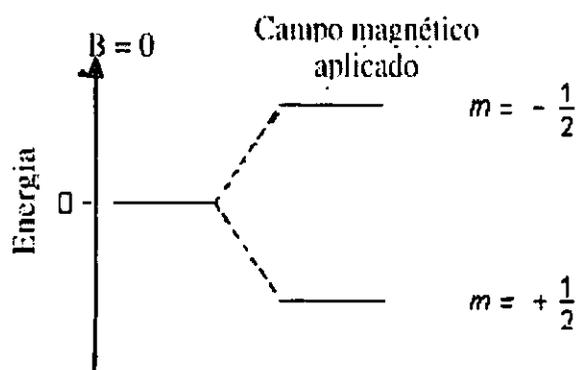


Fig. 2. Estados energéticos possíveis do próton

Analisemos uma amostra material contendo um 'ensemble' de muitos núcleos magnéticos idênticos distribuídos pelos vários estados de spin. De acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, para  $I=1/2$  a razão das populações de equilíbrio dos estados de spin  $\alpha$  e  $\beta$  para um determinado número de moléculas idênticas, será dada por:

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.20)$$

Onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta;  $n_{\alpha}$  e  $n_{\beta}$ , as populações dos estados para  $m=-1/2$  e  $m=+1/2$  respectivamente.

A energia de um nível particular é dada por;

$$E = -\frac{\gamma\hbar}{2\pi}mB \quad (3.21)$$

Onde: B, é o campo magnético

Da mecânica quântica a regra de selecção para transições de spin nuclear é dada por

$$\Delta m = \pm 1 \quad (3.22)$$

Sendo a diferença de energia entre estados de spin sucessivos (separação de Zeeman) segundo Bohr é:

$$\Delta E = h\nu \quad (3.23)$$

A frequência ressonante cíclica calcula-se apartir de (3.13) como:

$$h\nu = \frac{\gamma\hbar B_0}{2\pi} \text{ donde simplificando h, tem-se } \nu 2\pi = \gamma B_0 \text{ que resulta na equação:}$$

$$\omega = \gamma B_0 \quad (3.24)$$

Deste modo é de notar que independentemente do método escolhido para a frequência ressonante cíclica é idêntica á de Larmor.

### 3.2 Relaxação

Na presença do campo  $\vec{B}_0$  e do campo oscilante  $\vec{B}_1$  a magnetização  $\vec{M}$  varia com o tempo, quer em grandeza, devido ás transições de spin, quer em orientação, devido á precessão em torno de  $B_0$ . Ela varia, também, como consequência de fenómenos de relaxação. A fig. 3 mostra os processos de relaxação, vistos em três eixos, o vector magnetização  $\vec{M}$  que faz um ângulo  $\theta$  com o eixo z imediatamente depois da aplicação do impulso,  $90^\circ$  x' (considera-se impulso como sendo a radiação r.f. aplicada num curto espaço de tempo) possui as seguintes componentes ao longo dos eixos: [23]

$$\vec{M}_x = B_1 \cos \theta t \text{ e } \vec{M}_y = B_1 \sin \theta t \quad \vec{M}_z = 0 \quad (3.25)$$

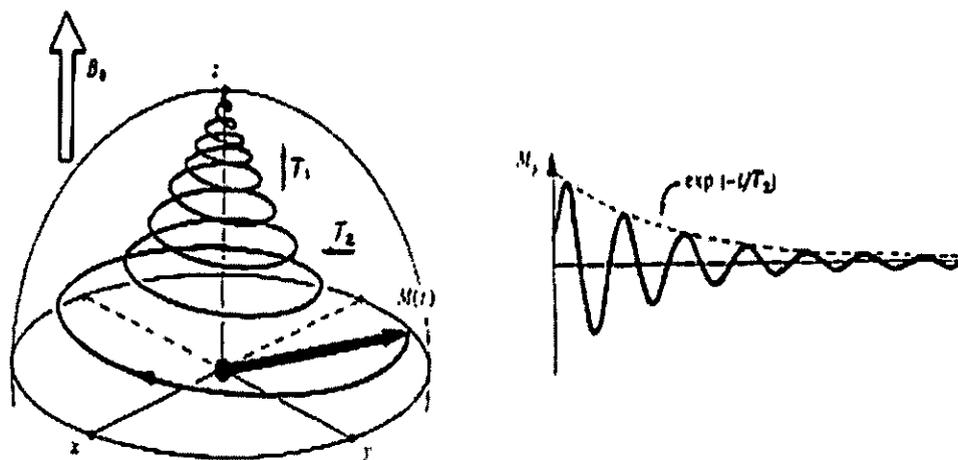


Fig: 3. Mecanismos de relaxação spin-rede e spin-spin.

Ao retirar a r.f. os spins perturbados começam a voltar á sua posição de equilíbrio (relaxar), na qual  $\vec{M}$  se orienta ao longo do eixo z seguindo-se a dois processos, caracterizados por  $T_1$  e  $T_2$  (tempo de relaxação longitudinal e transversal respectivamente).

### 3.2.1 Tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ )

Relaxação é o retorno ao equilíbrio de um sistema que tenha experimentado uma perturbação (normalmente pequena) devido a uma acção externa.

A perturbação do estado do equilíbrio térmico altera a distribuição de spins pelos níveis e a sua redistribuição ocorrendo a troca de energia entre o spin e o ambiente (rede).

O crescimento da magnetização no eixo z, *chama-se de relaxação spin rede*. A constante que caracteriza este tempo representa-se por  $T_1$ .

Os métodos principais para a determinação de  $T_1$  são abordados nas secções seguintes.

#### 3.2.1.1 Método de Inversão e recuperação ( $180^\circ x' - \tau - 90^\circ x'$ )

Como o nome indica, neste método procede-se á inversão da magnetização através de um impulso de  $180^\circ$ , e á sua posterior recuperação durante um período de tempo  $\tau$ . O grau de

recuperação de  $M_z$ , de  $-M_0$  a  $+M_0$ , fig. 4 (a), depende do tempo de relaxação  $T_1$  e de  $\tau$ , de maneira indicada pela equação:

$$M_z(\tau) - M_0 = -2M_0 \exp(-\tau/T_1) \quad (3.26)$$

Decorrido o intervalo  $\tau$  aplicar um impulso de  $90^\circ$ , e se determina a intensidade do sinal gerado:

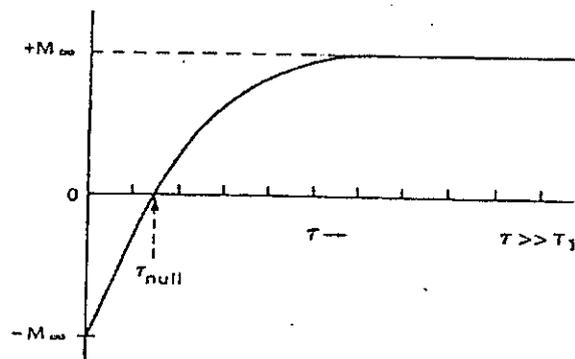
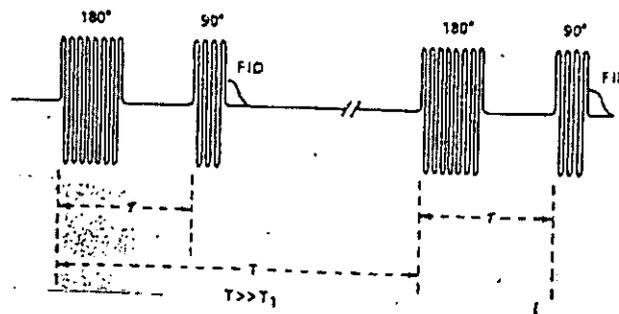


Fig. 4 (a) Magnetização de restabelecimento inverso dos spins em função de



(b) Sequência esquemática de inversão e recuperação dos spins

Como a intensidade  $I(\tau)$  é proporcional a  $M_z(\tau)$  tem-se:

$$I(\tau) = I(\infty)[1 - 2 \exp(-\tau/T_1)] \quad (3.27)$$

O tempo de relaxação é obtido através de um gráfico semilogarítmico ou exponencial dos dados experimentais  $I(\tau)$  para diferentes valores de  $\tau$ , de  $M_z$  em função de  $\tau$ .

### 3.2.1.2 Método de saturação e recuperação ( $90^\circ x' - \tau - 90^\circ x'$ )

No método de saturação-recuperação, aplica-se um primeiro impulso de  $90^\circ x'$  que roda a magnetização para o plano  $x'y'$  ( $M_z=0$ ). Cria-se assim, uma efectiva situação de saturação. O sistema experimenta depois relaxação durante um tempo  $\tau$  e a magnetização  $M_z(\tau)$  é observada por meio de um segundo impulso de  $90^\circ x'$ . Após a aquisição do sinal FID correspondente, um novo impulso de deterioração da homogeneidade, elimina novamente  $M_x$ ,  $M_y$ , tornando possível a repetição rápida da sequência.

Este método mantém a rapidez mas é menos sensível que o método inversão e recuperação.

### 3.2.2. Tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ).

Uma vez analisado o fenómeno de relaxação na coordenada z, torna-se necessário estudar as restantes componentes transversais  $M_x$  e  $M_y$ . A prática demonstrou através das já enumeradas experiências realizadas em diversos laboratórios que a recuperação de  $M_x$  e  $M_y$  não exige transferência de energia durante o processo de relaxação. Para que estas componentes de magnetização se anulem basta que o excesso de spins responsáveis por magnetização passe a ter uma distribuição aleatória. Esta perda de coerência no alinhamento dos spins é, em muitos casos, o resultado de interacções directas entre spins de núcleos diferentes, com transições simultâneas em sentidos opostos. A falta de coerência de fases entre os momentos magnéticos individuais na sua precessão e o aumento de entropia chama-se, relaxação spin-spin, ou relaxação transversal.

Existem três métodos de medição do tempo de relaxação  $T_2$ .

- Método de eco de spin de Hahn,
- Método de Carr-Purcell
- Método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

Nos líquidos e nos sistemas biológicos tais como tecidos, células e organelos, o tempo de relaxação spin-spin não pode ser obtido através do *FREE INDUCTION DECAY* (FID) (sinal do decaimento de indução livre) por causa da não homogeneidade do campo.

A complexidade experimental na medição do parâmetro  $T_2$  é superior á de  $T_1$ ; daí a necessidade de desenvolver técnicas que permitam anular a contribuição da não homogeniedade do campo  $\Delta B_0$  para o decaimento do sinal FID, do contrário o valor de  $T_2$  tem que ser muito inferior a  $2\pi/\gamma\Delta B_0$ , o que impossibilita a utilização do tempo de decaimento  $T_2^*$  como medida de  $T_2$ . Sendo assim faz-se necessário uma refocagem de spin, obtendo-se desta feita o ecos do sinal FID.

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma\Delta B_0}{2} \quad (3.28)$$

onde,  $\Delta B_0$ , representa a variação de  $B_0$  dentro da amostra,

$T_2^*$  é a constante de decaimento do sinal FID que inclui contribuições de tempo de relaxação natural  $T_2$  e da não homogeneidade do campo magnético  $\Delta B_0$ :

Os métodos de determinação de  $T_2$ , baseiam-se na realização das condições acima citadas. Referindo-se ás primeiras experiências neste domínio devidas a Hahn, ecos de spin de Hahn, e aos métodos actuais de determinação de  $T_2$  que têm o nome dos seus autores: métodos de Carr-Purcell e de Carr-Purcell-Meiboom-Gill, que se seguem:

### 3.2.2.1 Eco de spin de Hahn:

A base da experiência de ecos de spin de Hahn, consiste na refocagem dos 'pequenos vectores' de spin originando ecos de FID, por exemplo quando se aplicam impulsos de  $90^\circ x'$ , repetidamente a intervalos mais longos de que  $T_2^*$  mas, mais curtos que  $T_2$  cumpre-se a seguinte sequência de impulsos:

$$90^\circ X' - \tau - 180^\circ X' \quad (3.29)$$

repetidas N vezes para valores de  $\tau$  diferentes como indica a figura:

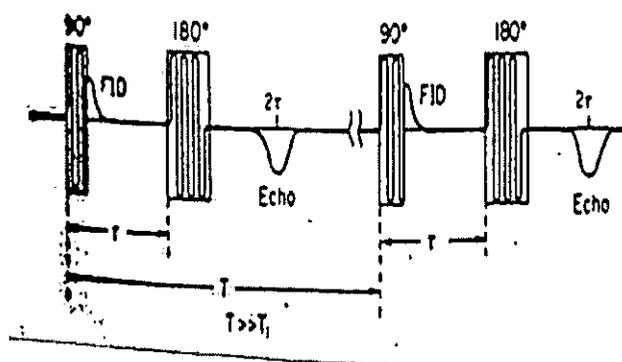


Fig. 5: Sequência de impulsos de eco de spin de Hahn.

Aplicando o impulso de  $90^0$  ao sistema de spin (ver anexo), uma vez no plano  $x'y'$ , os spins começam a espalhar-se e a perderem coerência de fase devido a relaxação spin-spin e a não homogeneidade do campo magnético respectivo:

- Aplica-se um impulso de  $90^0$  segundo  $x'$  a magnetização roda para o eixo  $y'$ .
- Os 'vectores' começam a separar-se uns rápidos e outros lentos, (desfasamento), durante um tempo  $\tau$ .
- Depois aplica-se um segundo impulso de  $180^0$  depois de  $\tau$  o qual provoca a rotação de todos os 'vectores' de  $180^0$  á volta do eixo ( $-y'$ ).
- Ao fim de um intervalo de  $2\tau$  a partir do impulso inicial de  $90^0$ , todos os 'vectores', voltam a estar em fase, agora seguindo a parte negativa do eixo  $y'$ , para logo perder novamente a coerencia de fase.

Na ausência de relaxação transversal, a amplitude do eco seria igual ao valor inicial da magnetização após o impulso de  $90^0x'$ . Deste modo a intensidade do eco depende do valor de  $T_2$ , que será:

$$I(\text{eco para } t=2\tau) = \alpha e^{(-2\tau/T_2)} \quad (3.30)$$

e,  $T_2$  pode ser então, determinado a partir dum estudo de  $I(\text{eco})$  em função de  $\tau$ .

### 3.2.2.2 Método de Carr-Purcell

Carr e Purcell (C.P.), mostraram que, através duma simples modificação do método de Hahn, o efeito da difusão molecular na determinação de  $T_2$  poderia ser drasticamente reduzido.

Trata-se de modificar a sequência de Hahn de modo a diminuir o valor de  $\tau$  para que não ocorra a difusão significativa durante o tempo  $2\tau$  de formação dum eco. Esta sequência C.P, escreve-se como;

$$90^\circ x'-\tau - 180^\circ x'-\tau - 180^\circ x'-\tau - \dots \quad (3.31)$$

Todos os impulsos aplicados formam os ecos nos tempos  $2\tau, 4\tau, 6\tau, \dots$  como é apresentado na fig. 6.

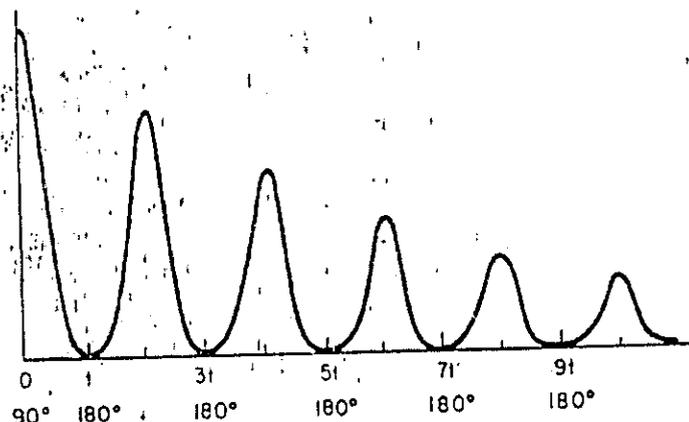


Fig.6: Sequência de Carr-Purcell para a determinação de  $T_2$

A vantagem deste método sobre o de Hahn consiste na considerável poupança de tempo, com efeito, uma só sequência permite obter uma série de  $N$  ecos, enquanto que o método de Hahn requer  $N$  sequências com tempo de espera no valor de  $5T_1$ .

Se  $T_2$  for longo, será necessário muitos impulsos de  $180^\circ$  de modo a definir adequadamente o decaimento da amplitude dos ecos.

### 3.2.2.3 Método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

Este método, proposto por Meiboom e Gill, experimentalmente aparenta ser menos complexo de corrigir as desvantagens do método CP inicial. Ele basea-se na utilização da técnica CP em que os impulsos de  $180^\circ$  são aplicados com uma diferença de fase de  $\pi/2$  em relação ao impulso de  $90^\circ$  inicial

$$90^\circ x'-\tau - 180^\circ y'-\tau - (eco) - \tau - 180^\circ y'-\tau - \dots \quad (3.32)$$

todos os ecos formam-se ao longo do eixo  $y'$ .

Deste modo, todos os ecos pares têm amplitudes correctas, tendo os ímpares amplitudes sempre positivas e reduzidas, mas não cumulativamente, por isso, os ecos persitem mais tempo que no método CP.

A medição de  $T_2$  é feita através do decaimento das medições da amplitude dos ecos obtidos da mesma maneira na técnica de CP. [23].

## 4. Identificação e uso das amostras

### 4.1 Descrição da amostra

Existem diferentes tipos de mafura:

- completamente vermelha
- branca
- intermédia, e com ou sem olho (parte preta da arilo).

A maioria das sementes brancas têm um sabor muito doce, enquanto as vermelhas dependem do tamanho; as pequenas são amargas e as maiores são doces.

A mafurreira é uma árvore dicotiledónea que pertence á familia das *meliceae*. É oleaginosa, de porte razoável, de folhas persistentes. A mafurreira, atinge alturas de 6 a 10 metros e um diâmetro de tronco de 0.30 a 1 metro (Vidal *et al*,1962). Os seus folíolos são opostos predominantemente imparipinuladas e raramente paripinuladas de forma ovalo-oblonga, de cor verde escura na página superior e relativamente claros na página inferior, sendo estes densamente pubescentes com pêlos curtos quase que imperceptíveis a olho nu. As sementes são envolvidas por um tecido carnudo (arilo), que pode ser de cor vermelha, branca ou intermediaria. A amêndoa é constituída por dois cotiledones ricos em óleo, tal como o arilo, como mostra a figura 7.



Fig. 7: Frutos completos de mafura

As suas flores estão dispostas em inflorescência de tipo panícula que originam frutos pequenos (cápsulas), descentes, abrindo-se em três válvulas, dispostos em cacho, com 2 a 2,5 cm de diâmetro contendo sementes de 2 cm de comprimento e 0,8 cm de largura (Vidal *et al* 1962)[24].

#### 4.2 Características físicas das amostras

Como características físicas das amostras considerou-se:

- o comprimento e largura da semente,
- comprimento e largura do olho,
- peso da amêndoa

Para a medição destes parâmetros usou-se o paquímetro (instrumento de medição de considerável precisão), e para o peso usou-se uma balança digital com uma precisão de três algarismos depois da vírgula.

#### 4.3 Recolha e armazenamento das amostras

As amostras usadas nesta experiência, foram recolhidas em Chidenguel e em Madender na zona de Matsuquetela, na Província de Gaza, situado na latitude 24°55'24" e longitude 34°11'19" e latitude 24°82'50", longitude 34°14'42" respectivamente.

A recolha das amostras efectuo-se no período de manhã por ser este o ideal, dado ao facto de neste período a maioria das frutas oferecem as suas melhores propriedades quer nutritivas,

quer qualitativas concentradas, segundo os nativos. Feita a recolha as amostras foram empacotadas em cartuchos para facilitar a transportação e evitar a deterioração destas. Para a melhor conservação das amostras estas foram expostas ao sol natural.

#### **4.4 Uso tradicional da mafura em Moçambique**

Em Moçambique a mafurreira é conhecida há bastante tempo pelas populações, a sua utilidade e o bom sabor do seu fruto, assim como o valor nutritivo do seu óleo. A mafura cai após a abertura das cápsulas uma vez fermentada, devido a perca da consistência com o folíolo. As populações apanham-na e utilizam-a para a extracção do óleo, destinado á sua alimentação e á comercialização. O processo de recolha e separação da mafura no campo é rudimentar, daí a razão dos índices quantitativos e qualitativos muito baixos, do óleo extraído.

O óleo da mafura é usado na cura de áftas, juntando-o com um pouco de limão. A raiz da mafureira é tida como um medicamento para o tratamento de sarampo. As folhas para fazer massagem no local do corpo humano onde haja uma inflamação, assim como para perturbações estomacais as mães trituram folhas novas e dão aos seus filhos menores de idade. Também afugentam mosquitos queimando as folhas dentro de casa. [15]

Com a mafura prepara-se um excelente prato de batata-doce. Enquanto coze a batata deixa-se a mafura num recipiente com água até ficar mole. Em seguida descasca-se a batata e junta-se á mafura humedecida ( polpa de mafura) e amassa-se, com um pouco de açúcar.

Industrialmente, o processamento do óleo da amêndoa é de longa data, sendo este destinado ao fabrico de sabão. Uma vez extraído o óleo o bagaço excedente, é usado na adubação de terras devido á quantidade de azoto que contém. A composição química do bagaço é de 6,3% de água; 3,8% de gordura e 3,6% de azoto. [16]

### **5. Resultados Experimentais**

As características físicas das sementes estão resumidas na tabela 1. Para o efeito foram utilizadas 30 amostras.

A semente de mafura tem um comprimento que varia de, 1 - 4.5 cm e 1 - 1.8 cm de largura enquanto que o olho, 0.5 - 1.4 cm de comprimento e 0.4 - 1.0 cm de largura.

O peso da semente da mafura varia de 2.5 - 4.5 gramas.

Tabela 1. Características físicas das sementes de mafura.

Características físicas	Valor médio	variância	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Cálculo do erro
Peso da semente (gr)	3.38	0.77	0.88	26.1%	0.28
Comprimento da semente (cm)	2.68	0.12	0.35	12.9%	0.11
Largura da semente (cm)	1.36	0.03	0.18	13.5%	0.06
Peso da amêndoa(gr)	0.695	0.022	0.14	21.5%	0.05
Comprimento do olho(cm)	1.02	0.06	0.25	24.8%	0.08
Largura do olho(cm)	0.57	0.02	0.14	24.9%	0.04

A tabela 2 oferece-nos os resultados obtidos durante a determinação do teor de óleo na base do peso do balão limpo e seco antes de se extrair o óleo no sistema de Soxhlet. Este óleo foi extraído na Fasol.

Tabela 2. Percentagem dos óleos.

Amostras	Valor médio	Variância	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Cálculo do erro
Óleo (amêndoa) %	46.92	54.82	7.41	15.7	2.34
Óleo (arilo) %	38.35	34.32	5.86	15.2	1.85

Para a determinação da percentagem do óleo do arilo e da amêndoa, foi necessário após a secagem na estufa das amostras tritura-las, no caso concreto do arilo, com ajuda da balança

separou-se em amostras de 5 gramas (máximo), que são enroladas num papel de filtro previamente preparado para o efeito. Pesa-se o balão de vidro seco e limpo na estufa. Introduce-se o enrolado no aparelho de Soxhlet e com uma determinada quantidade de éter de petróleo, faz-se as ligações no conjunto das mantas (tubos), e faz-se a destilação durante 8 horas em banho maria. Seguidamente, retira-se o enrolado deixando o balão na estufa por uns 15 minutos á temperatura de 103 a 105<sup>o</sup> C, para poder secar o tubo. Deixa-se arrefecer no excitador durante 30 min para poder fornecer melhor peso possível. Daqui pesa-se novamente o óleo contido no balão e faz-se a diferença com a primeira leitura, obtendo-se desta feita a quantidade de óleo em 5 gramas.

A diferença entre o peso do óleo contido no balão e o inicial do balão dá-nos a quantidade de óleo em cinco gramas de amostra. Dividindo esta diferença com o peso inicial do balão e multiplicando-o por 100, tem-se o teor de óleo, como mostra a equação:

$$\text{Teor} = \left\{ (p_0 - p) / p \right\} \times 100 \quad (5.1)$$

Sendo:  $p_0$  - peso do balão com óleo, expresso em gramas e  $p$  - peso do balão, expresso em gramas:

Com base nestes valores de coeficiente de variação, vê-se que os dados recolhidos são muito aceitáveis, embora o cálculo do erro tenha valores acima da unidade.

### 5.1 Extracção de óleo por método de Soxhlet

Sempre que se tratar de experimentos laborais para determinar o teor de óleo o método mais usado e reconhecido é o do solvente, pois este remove na totalidade o óleo contido nas sementes.

Para a determinação do óleo segundo DGQ " direcção geral da qualidade" (1985),[8], inicialmente deve-se moer a semente (arilo ou amêndoa) com o objectivo de obter partículas ínfimas que passem por peneira com malhas de 1—0,3mm de lado, fragmentando ou moer triturando em almofariz. Proceda-se a secagem na estufa á temperatura de 60<sup>o</sup>C, no máximo

para reduzir a humidade. De seguida introduz-se na alonga do aparelho de extracção cujo o balão esteve previamente na estufa a 103 a 105<sup>0</sup>C.

A extracção do óleo foi feita durante 8 horas com éter de petróleo, retirou-se o cartucho com amostra evaporou-se o solvente contido no balão por destilação e fez-se o arrefecimento do balão no excicador. A areia facilita a trituração no almofariz obtendo assim uma conveniente dispersão das partículas.

Passos a seguir para a extracção do óleo no arilo utilizando o método de extracção por solvente segundo DGQ (1985):

- Separa-se a amêndoa do arilo, pesa-se e põe-se a secar numa estufa a uma temperatura que varia entre 50 a 60<sup>0</sup>C, durante 2 dias.
- Proceder-se a trituração no almofariz que será facilitada pela junção de areia tratada (limpa e fina) e previamente pesada.
- Leva-se a massa para um cartucho de papel de filtro, pesa-se e coloca-se na alonga de extractor de Soxhlet.
- Introduce-se o solvente, éter de petróleo, e ligando as mantas eléctricas extrai-se o óleo durante um período de 8 horas.
- No fim das 8 horas, retira-se o cartucho com a massa depois do éter contido na alonga do extractor ter passado para o balão. No entanto obteve-se uma solução homogénea de óleo e éter de petróleo.
- Evaporou-se todo o éter ficando apenas o óleo no balão
- No fim faz-se o arrefecimento do balão no excicador, assim se acha a diferença do peso da massa antes da extracção e do peso resultante depois da extracção e calcula-se o teor de óleo extraído, segundo o esquema da fig. 8.

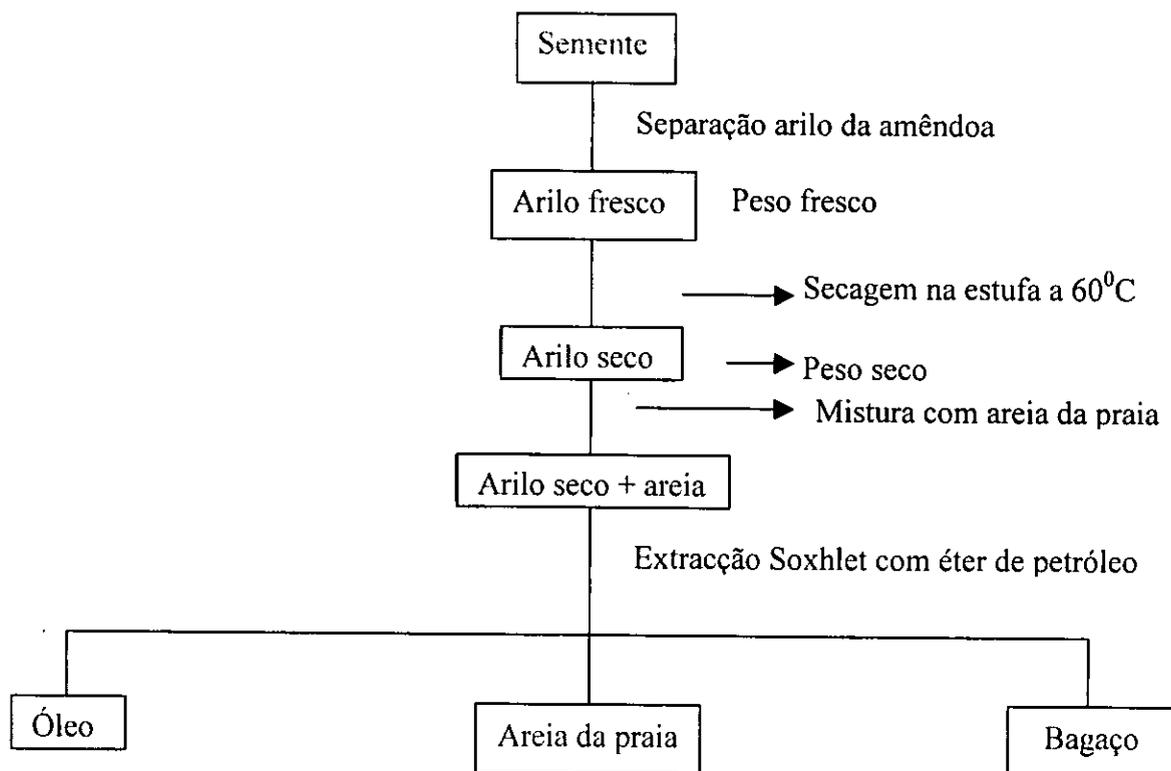


Fig. 8. Esquema de extracção de óleo segundo DGQ(1985)

## 5.2 Determinação dos tempos de relaxação T1 e T2

### 5.2.1 Determinação do tempo de relaxação nas sementes intactas(inteiras)

Para a medição destes tempos utilizou-se sementes que já haviam tido um banho de sol, onde seleccionou-se aleatoriamente 5 amostras, sem contudo considerar as cores.

Os valores aqui indicados deviam ter sido outros pois como as sementes passaram de um banho de sol diminuiu-se a quantidade de água existente assim, reduziu-se a quantidade dos prótons de hidrogénio na água existentes na amostra daí os valores de T<sub>2</sub>, serem relativamente um pouco baixos.

Tabela. 3. Determinação dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ , na semente intacta à temperatura ambiente ( $22^{\circ}\text{C}$ ).

Amostra	Semente		Semente	
	$T_2(1)$ (ms)	$T_2(2)$ (ms)	$T_1(1)$ (ms)	$T_1(2)$ (ms)
1	25.0	106	33	150
2	25.3	113	32	150
3	24.6	115	39	152
4	18.1	115	39	143
5	26.2	151	40	173

Estes valores comprovam a existência de duas componentes de tempos de relaxação uma curta e outra longa denunciando a diferença da mobilidade do óleo em várias regiões da semente.

#### 5.2.2 Determinação dos tempo $T_2$ de relaxação para arilo e amêndoa frescos.

Tabela. 4. Tempo de relaxação  $T_2$  à temperatura ambiente para arilo e amêndoa frescos.

Amostra	Arilo		Amêndoa	
	$T_2(1)$ (ms)	$T_2(2)$ (ms)	$T_2(1)$ (ms)	$T_2(2)$ (ms)
1	42	139	15.7	87
2	37	129	18.2	91
3	42	140	25.1	102
4	36	128	21.5	98
5	41	136	22.3	97

Os valores destes tempos mudam com a variação da temperatura, pois estas amostras além da temperatura que recebem da parte magnética do espectrómetro que é de  $40^{\circ}\text{C}$ , recebem também a do ambiente da sala (ver na tabela 4.1).

Tabela.4.1. Tempos de relaxação  $T_2$  à temperatura ambiente para arilo e amêndoa frescos

Amostra	Arilo		Amêndoa	
	$T_2(1)$ (ms)	$T_2(2)$ (ms)	$T_2(1)$ (ms)	$T_2(2)$ (ms)
1	43.0	141	14.7	86.0
2	40.0	137	17.3	92.0
3	40.0	136	25.3	103
4	42.0	141	20.5	98.0
5	42.0	141	25.0	102

Em função dos resultados obtidos conclui-se que:

O  $T_2$  do arilo é mais longo é sinal de possuir mais humidade (água), em relação a semente (amêndoa)

O arilo é menos viscoso, os prótons têm maior mobilidade, para caso de sementes ainda frescas comparadas com as secas, como ve-se nas tabelas 4 e 5.

### 5.2.3 Determinação dos tempos de relaxação $T_1$ e $T_2$ dos óleos do arilo e da amêndoa

Tabela. 5. Tempos de relaxação do óleo da amêndoa à  $T=52^\circ\text{C}$

Massas (g)	Óleo da amêndoa		Óleo da amêndoa	
	$T_1(1)$ (ms)	$T_1(2)$ (ms)	$T_2(1)$ (ms)	$T_2(2)$ (ms)
1.054	46	157	52.0	161
2.264	57	184	52.5	164
3.184	56	182	54.1	170

Estes valores foram dos tempos de relaxação obtidos depois de se aquecer o tubo de ensaio em água a temperatura de  $52^\circ\text{C}$ , pois esta amostra á temperatura do meio ambiente é sólida. É

necessário que a amostra esteja no estado líquido para que os prótons tenham uma boa mobilidade.

Tabela. 6. Tempos de relaxação do óleo do arilo à T=52°C

Massas (g)	Óleo do arilo		Óleo do arilo	
	T <sub>1</sub> (1) (ms)	T <sub>1</sub> (2) (ms)	T <sub>2</sub> (1) (ms)	T <sub>2</sub> (2) (ms)
0.900	47	178	46	159
1.745	52	195	47.5	162
3.778	55	206	49.2	172
4.758	55	205	49.3	171

O óleo do arilo à temperatura do ambiente apresenta dois estados: sólido e líquido.

Os gráficos dos tempos de relaxação T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> estão patentes na página dos anexos, juntamente com a parte estatística.

### 5.3. Determinação da percentagem do óleo na amêndoa e arilo com espectrómetro de r.m.n.

Para este estudo das sementes de mafura foram selecionadas 10 amostras de sementes que não foram a estufa somente tiveram um banho de sol 20 dias, isto para não se perder o óleo durante o seu aquecimento no forno (estufa). Foram pesadas numa balança digital. Foi um procedimento no qual coloca-se a amostra no espectrómetro e este faz a leitura da quantidade de óleo que a amostra possui, no qual foi-se registando e organizados em tabela 7. Os valores da quantidade de óleo no arilo assim como na amêndoa são dados pelo espectrómetro de r.m.n. em gramas.

Tabela. 7. Percentagem do óleo na amêndoa e arilo em rmn.

Amostra	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
inteira	1.520	1.510	1.644	1.417	1.654	1.748	1.530	1.202	1.921	2.067
	(g)									
arilo	0.563	0.424	0.723	0.590	0.710	0.650	0.594	0.540	0.693	0.755
amêndoa	0.224	0.331	0.217	0.237	0.298	0.242	0.265	0.182	0.225	0.281

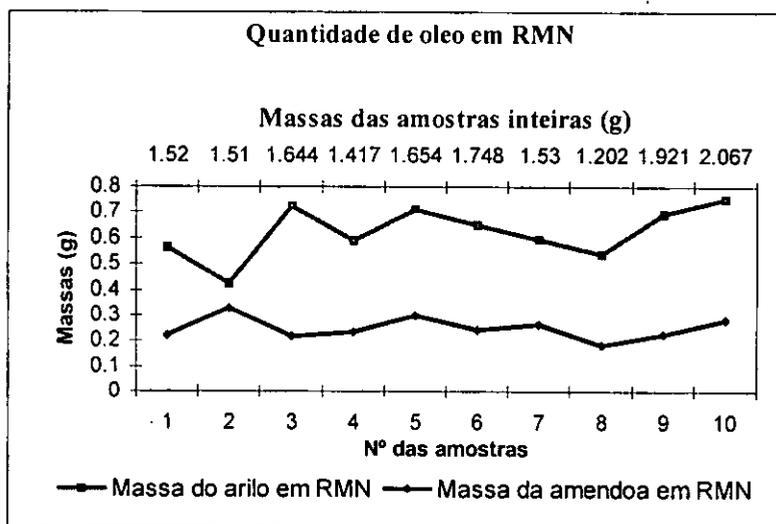


Fig. 9. Comparação dos óleos (arilo e amêndoa) em rmn

Da tabela e do gráfico podemos ver a correspondência dos óleos do arilo e da amêndoa numa semente oleaginosa. O arilo tem uma quantidade maior de óleo que a amêndoa, dado pelo sinal do espectrómetro isto deve-se ao movimento dos seus prótons (mobilidade), mesmo a temperatura do ambiente

### 5.3.1 Tipo de espectrómetro usado

O espectrómetro usado é o minispec da firma Bruker, serve para detectar os prótons de  $^1\text{H}$ , e outros núcleos abundantes e activos em r.m.n. Tem aplicação comum em polímeros, indústria química, agricultura e para o controle de qualidade e segurança, onde é usado rotineiramente em análises de rápida reprodução e não destrutivos.

O espectrometro tem maior aplicação em laboratórios diversos, na medicina para aquisição de dados (análise do sangue, entre outros), nas universidades, nas indústrias e outros. Com ajuda deste aparelho pode-se definir o teor do óleo, gorduras e outras misturas, em chocolate, em cacao em pó; óleo e misturas em sementes, análise dos tempos de relaxação e muitos outros, graficamente.

Características do aparelho: o Electronic Control Unit,  $23 \times 31 \times 60$  cm e 20 kg, para Magnet Unit  $47 \times 31 \times 60$ cm e 79 kg

Este minispec é da quinta geração de benchtop pulsed r.m.n., produzido por Bruker, adequando-se para investigações mais complexas no trabalho. Desde que o sistema de Bruker, foi introduzido em 1970, tem dados avanços enormes em hardware e software.

A série do mq do minispec no general consiste em três unidades

- Componente magnética (contendo o sistema do iman e o conjunto dos acessórios).
- Comonete electrónica do sistema em rmn.
- Computador acoplado para o controle do aparelho e processamento de dados.

A fig 10 mostra o espectrómetro usado neste trabalho.

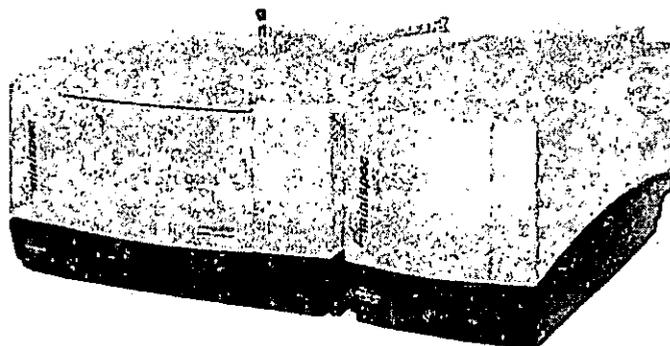


Fig. 10. componente electrónica á direita, comonete magnética á esquerda

O minispec deve ser usado nas áreas livre da luz solar, das fontes de calor. Deve-se instalar numa sala com uma temperatura que varia entre 20 a 25<sup>0</sup>C, e uma humidade relativa de : 20%-80%.

Uma temperatura do ambiente constante é importante para estabilidade do campo e reprodutibilidade na medição.

Manter todo equipamento coberto. Nunca deixar a parte do magnet, onde se coloca as amostras aberto, pois pode entrar poeiras que podem causar erros durante as medições. Durante a experiência não se deve permitir que o ar externo influencie para dentro da sala. Não coloque nenhum objecto metálico na componente magnética do minispec. Estar ciente que o campo magnético pode apagar meios magnéticos da gravação tais como disketes do computador ou cartões de crédito. Também não coloque estes artigos ou roupa que contêm estes artigos na componente magnética. Tem-se a destacar a seguinte aparelhagem: computador, espectrómetro de rmn da firma de Bruker, fonte de tensão cabos coaxiais, amostras, e para o seu funcionamento obdecer o seguinte:

- 1 Ligar o espectrómetro por um período de 3 horas até que o piloto assinale cor verde
- 2 Verificar no computador se o espetrómetro atingiu os 40<sup>0</sup>C de temperatura
- 3 Verificar no computador Parameter table os seguintes itens: Gain, Recycle Delay, scan.
- 4 Verificar se o sinal não esta sendo cortado pela saturação do receptor se assim fôr reduza o ganho (Gain)
- 5 Colocar a amostra no espectrómetro, até este registar o valor de T<sub>1</sub>;T<sub>2</sub>, ou o sinal (curva)
- 6 Repetir o passo (5) no mínimo duas vezes para a curva de calibração e várias vezes para o cálculo dos tempos de relaxação
- 7 Finalmente para calibrar, activa **calibração**, para tempos relaxação, activa **medir**

No caso de amostra de óleo, pretendendo calcular o valor de T<sub>1</sub> ou T<sub>2</sub>, deverá se colocar a amostra na zona mais homogénea do campo magnético. Para a concretização destes itens é necessário preparar um tubo de vidro «probe» como é ilustrado na figura 11:

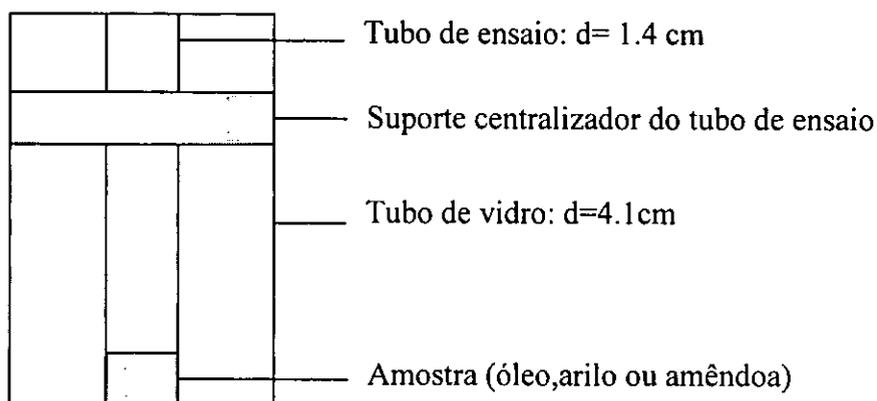


Fig. 11. tubo de vidro que se coloca no magnet

Observando-se os seguintes dados para o tubo: Base = 1.0 cm, para a amostra e altura = 4.0 cm, para a amostra

A amostra deverá estar centralizada na parte funda do tubo, local onde o campo magnético é mais homogêneo.

O suporte centralizador serve para manter o tubo de ensaio no centro de tubo de vidro.

Considerando as dimensões mencionadas foi necessário fazer-se a separação do arilo da amêndoa. Esta separação consistiu na divisão ao meio ou lateral da amostra (semente inteira) através de uma lâmina previamente limpa.

A separação facilita a colocação das amostras no tubo de ensaio.

### 5.3.2 Determinação da curva de calibração do espectrômetro

Para visualizar a curva de calibração do espectrômetro é necessário que se trabalhe com uma cópia das aplicações que se escolhe como molde no computador. Não se deve mudar os parâmetros das aplicações que recebe do minispec a menos que não necessite lhes retornar mais tarde. Para copiar uma aplicação existente dá um nome novo, e certifique que a aplicação que deve ser copiada está activada selecione e atribui nome novo. Retorne ao software do minispec e carregue a cópia nova de sua aplicação como descrita acima, assim temos o aparelho calibrado.

O minispec está agora pronto para o ajuste e a calibração com esta aplicação. Antes de começar a calibração, verifique os parâmetros da experiência particularmente o ganho, Recycle Delay, e número de scan (varreduras). Ver se o ganho está acima de 100dB certificar de que Digital Bandwidth (largura de faixa de Digital) tem um valor mais ou menos do que 20000KHz. Note que o valor máximo do ganho é 119dB e o valor mínimo do ganho é 40dB. Com o (save) grave os parâmetros que melhor sinal derem.

Para a calibração necessita-se no mínimo de três amostras. As amostras deverão ser analisadas com maior rigorosidade possível para a obtenção das medidas preliminares dado que estas ditarão necessariamente a qualidade da curva de calibração do espectrómetro de r.m.n..

Ao mecanismo de calibração fornece-se o peso e certifica-se o sinal da amostra que deverá achar-se no intervalo de 80 a 90%, se o ganho não for o ideal após a primeira amostra, mudar-se-á aumentando ou diminuindo o sinal de intensidade.

Uma vez retirada a primeira amostra do espectrómetro faz-se a colocação da amostra seguinte conseqüentemente, até alcançar a última para poder começar com o processamento. Geralmente a curva de calibração começará com cálculo da regressão linear e do cálculo estatístico da correlação, dando a linha de calibração, e dos pontos de dados. A curva de calibração pode ser imprimida .

### 5.3.3 A curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo do arilo.

Estes dados foram obtidos pelo espectrómetro após a sua calibração como ilustra a fig. 12, assim como a respectiva tabela nº 8.

Tabela 8.Dados da curva da calibração do espectrómetro de r.m.n no óleo do arilo

Amostras Grandezas	1	2	3	4
X(g)	0.900	1.745	3.778	4.758
Y(%)	14.473	29.367	66.356	83.232

Onde: X, é o valor do peso do óleo do arilo (expresso em gramas) e Y, é o valor percentual dado pelo espectrómetro de r.m.n..com uma representação gráfica (linear) patente na figura 12.

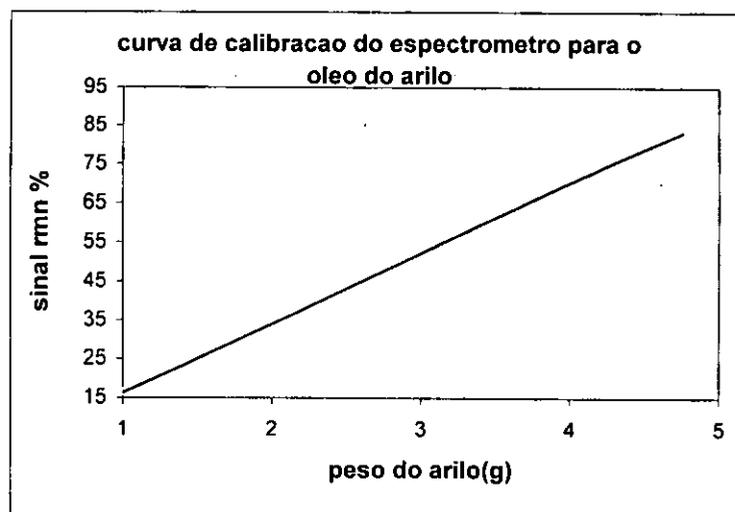


Fig. 12. Curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo do arilo

Este sinal era já esperado pelo facto de ter-se realizado a experiência dentro das normas exigidas na extracção química do óleo do arilo.

#### 5.3.4 Curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo da amêndoa.

Usando o mesmo mecanismo obteve-se a tabela. 9 e o gráfico 13

Tabela. 9. Dados da Curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo da amêndoa

Grandezas	Amostras		
	1	2	3
X(g)	1.054	2.264	3.184
Y(%)	5.40327	12.148	17.4981

Onde: X, é o valor do peso do óleo da amêndoa (expresso em gramas) e Y, é o sinal (valor) dado pelo espectrómetro em percentagem cujo o gráfico é representado na figura 13.

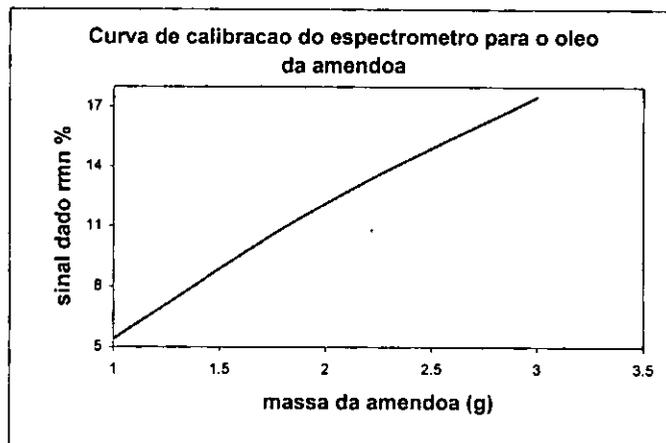


Fig.13. Curva de calibração do do espectrómetro de r.m.n. para o óleo da amêndoa

Esta curva não é exactamente linear isto deve-se a alguns erros na medição ou colocação das amostras no probe (local do magnét onde se colocam as amostras).

Também se vê que a amostra 3 nas tabelas 8 e 9, embora as massas sejam aproximadamente iguais os sinais (valores) dados pelo espectrómetro para o arilo é maior em relação a amêndoa.

#### 5.4 Análise e discussão dos resultados

- 1 A semente intacta da mafura mostra a existência de dois componentes do  $T_2$ , variando entre 25.0-26.2 ms para a componente curta e entre 106-151 ms para a componente longa.
- 2 O arilo e a amêndoa mostraram também a existência de dois componentes de  $T_2(1)$  e de  $T_2(2)$ , (uma das amostras do arilo variou entre 40-43 ms para a componente curta e entre 137-141 ms para a componente longa) para a amostra da amêndoa, componente curta entre 14.7-25.0 ms e a componente longa entre o 86-102 ms. Em todas as variedades estudadas, o  $T_2$  de amostras do arilo parecem ser ligeiramente mais longos que das amostras da amêndoa.
- 3 Os resultados para a semente da mafura, podem ser considerados como uma média da mobilidade do óleo no arilo e na amêndoa. A mobilidade do óleo em ambas as regiões da semente não está limitada pela estrutura física do arilo ou da amêndoa. A variação do  $T_2$  entre as amostras do arilo e da amêndoa é uma indicação da diferença da mobilidade entre os prótons do óleo localizado nestas duas regiões da semente da mafura.
- 4 Os resultados para os óleos do arilo e da amêndoa mostraram que uma das componentes do arilo variava de 46.0-49.3 ms para a componente mais curta e entre 159-171 ms, para componente mais longa, enquanto para amêndoa variava de 52.0-54.1 ms para a componente curta e entre 160-170 ms a componente mais longa.

## 6 Conclusões e recomendações

### 6.1 Conclusões

Como conclusões do trabalho podemos citar o seguinte:

-Na curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo do arilo de massas 0.9 a 4.8 gr a correspondência dos pontos dados pelo espectrómetro varia de 14.5 a 83.2%.

-Para a curva de calibração do espectrómetro de r.m.n. para o óleo de amêndoa de massas 1.1 a 3.2 gr, a correspondência dos pontos dados pelo espectrómetro varia de 5.4 a 17.5%.

-A quantidade de teor de óleo na amêndoa e no arilo de uma semente inteira usando r.m.n., varia de: 1.2 a 2.1gr para a semente inteira; 0.4 a 0.7gr para o arilo e finalmente de 0.2 a 0.3gr para a amêndoa.

-Os resultados do  $T_2$  de amostras do arilo e da amêndoa sugerem que o óleo do arilo é mais móvel do que o óleo da amêndoa, porque o  $T_2$  do arilo é maior que o da amêndoa.

-O óleo da amêndoa que estava no estado sólido com massa de 0.224 gramas (temperatura do ambiente), posto em um recipiente com líquido à temperatura de aproximadamente  $54^{\circ}\text{C}$ , a sua massa passou para 0.407 gramas, podendo-se concluir que o óleo na amêndoa existe em maior quantidade

-O óleo do arilo é menos viscoso.

## 6.2 Recomendações :

Como recomendações considerando o nível da rigorosidade com que foi elaborado e o seu carácter actual diria-se que:

- Proponho que para os próximos trabalhos de licenciatura nesta área façam o estudo da determinação do teor de humidade e ácidos gordos utilizando o set experimental já existente.
- Para facilitar o processo de secagem das amostras proponho que seja adquirida uma estufa para o laboratório.
- Proponho que seja feito o estudo da variação dos tempos de relaxação spin-spin em função das variedades de mafura ( branca, vermelha, intermédia, doce e amargo),
- De um modo geral é imprescindível o uso do laboratório com equipamentos mínimo necessário tal como: mesas, torneiras, tubos de ensaios para efectuar trabalhos investigativos; quer dizer um laboratório a altura de r.m.n.
- Proponho que se crie um mecanismos de parcerias com certas empresas para o estudo de sementes oleaginosas. (Fasol).

## 7. Referências bibliográficas

1. Abragam, A. (1962). The Principles of Nuclear Magnetism. 600 pp. Oxford, The Clarendon Pree.
2. Abraham, R. J., J. Fisher e P. Loftus (1988) Introduction of NMR Spectroscopy. 271 pp. Chichester, John Wiley & Sons.
3. Beaumont e Guardad, 1930. A mafura. Bl. Agência Geral das colónias, nº 26. Lisboa. 41p
4. Belton, P. S. e J. Colquhoun (1990). Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Food Research. Spectroscopy International, 2 (1): 26-33.
5. Brittain, E. F. H., W. O. George e C. H. J. Wells (1970). Introduction to Molecular Spectroscopy Theory and Experiment. 387 pp. London, Academic Press.
6. Child. R-1960 East African Agricultural And Forestry Journal.
7. Deveza. M. 1968. O valor da cultura de mafura. Lourenço Marques. Gazeta do Agricultor. Série C. Separatas nº 46. 13p.
8. DGQ. 1985. Oleaginosas. Determinação de teor de gordura. Lisboa. Direcção Geral de Qualidade. 856p
9. D.N.E. 1988. Informação Estatística 1987 CNP. Maputo, Direcção Nacional de Estatística. 70p.
10. Hecht, H. G. (1967). Magnetic Resonance Spectroscopy. 163 pp. New York, John Willey & Sons.
11. Levine, I. N. (1975). Molecular spectroscopy. 491 pp. New York, John Willey & Sons.
12. Maphossa, A. M. E M.R. Halse (1996). P. F. G. Study of Restricted Diffusion in Groundnut. 28<sup>th</sup> Congress Ampere: 362-363.
13. Maphossa, A.M.: Ressonancia magnética nuclear e selecção não destrutiva de sementes oleaginosas: Proceedings of the Symposium on Sunflower and other oilseed crops in developing Countries 309, 315p. 1999.
14. Mudanisse, F. Carlos Ernesto: Variabilidade Fenotípica das mafurreiras dos arredores da cidade de Maputo. 1998.

15. Mazivila, A. 1996 O uso e importancia da mafurreira no distriro de homoíne-Inhambane. Maputo, Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal. 38p.
16. Normas Analíticos do Instituto Adolfo Lutz. 1985. Métodos químicos e físicos para análise alimentos vol. 1, 3ª Edição, São Paulo, Brasil.
17. Palgrave, Keith Coates-1994-Trees of Southen África
18. Purcell, E. M., H. C. Torrey e R. V. Pound (1945). Resonance Absortion by Nuclear M agnetic Moments in a Solid.
19. Schaefer, J. Stejskal, E. O.; carbono-13 Nuclear Magnétic Resonance Analyses of intact oilseeds; Journal of the Asmerican oil Chemists Society, 52, 366 (1975)
20. Tiwari, P. N; Gambhin, P.N; Seed oil Determination without weighing and Drying the seed by; Combined Free induction Decay and spin-echo Nuclear Magnetic Resonance Signals; Journal of the American oli chemists Society, 72.9 (1995)
21. Victor M.S. Gill. Carlos F. G.C. Geraldes Ressonância magnética nuclear 'Fundamentos, Métodos e Aplicações'.
22. Vidal, V. Canhoto *et al*-1962 - oleaginosas do ultramar português

## ANEXOS

Tabela A. Calibração do espectrômetro no estudo do óleo da amêndoa, dados estatísticos, por r.m.n.

Slope	17.901725
Intercept	-1.682800
Correlation	0.999911
StdDeviat	0.300671
Start SW	6.961 ms
Stop SW	7.061 ms

Tabela B. Valores dados pela r.m.n., para amêndoa

01	02	03	04	05	06	07	08	09
amostra	amostra	amostra	amostra	amostra	amostra	amostra	amostra	amostra
*0.312	0.205	0.223	0.278	0.229	0.254	0.168	0.212	0.270
massas(gr)	(gr)							

(\*)- estes valores são expressos em: Result/g:, pelo espectrômetro

Tabela C. Calibração do espectrômetro óleo do arilo e dados estatísticos, por r.m.n.

Slope	17.901725
Intercept	-1.682800
Correlation	0.999911
StdDeviat	0.300671
Start SW	6.961 ms
Stop SW	7.061 ms

Tabela D. Valores dados pela r.m.n., para arilo

01	02	03	04	05	06	07	08	09
* 0.424	0.723	0.590	0.710	0.650	0.594	0.540	0.693	0.755

(\*)- estes valores são expressos em: Result/g.; pelo espectrómetro

Obs: Notou-se que não existiram pontos dispersos durante a medição.

Tabela E. Dados estatísticos na determinação de  $T_1$

First Duration	5ms
Last Duration	1000ms
Data Points	20
Dur. Factor	1.303
Total Analysis	2.42 min
Del . Sam.Win	0.050 ms
Sam. Window	0.020 ms
Expon. Order	2
Modifications	0
Data Storing	0

Tabela F. Dados obtidos em r.m.n. para amêndoa

	A(1) %	Erro %,	$T_1(1)$	Erro %	A(2) %	Erro %	$T_1(2)$	Offset%	Erro %
01	-5.0	0.4	46 ms	3 ms	-6.4	0.4	157 ms	5.67	0.03
02	-12.6	0.6	57 ms	2 ms	-13.7	0.6	184 ms	13.13	0.05
03	-18.9	0.7	56 ms	1 ms	-19.1	0.7	182 ms	19.05	0.06

Obs: Sua curva está representada na figura:..

Onde:

A(1), é a amplitude, 1

A(2), é a amplitude ,2

Offset, é distância que a curva faz em relação aos eixos

Tabela G. Dados estatísticos dados pela rmn na calibração do espectrómetro da curva  $T_2$  para a amêndoa.

Pulse Separ	1.000 ms
Data Points	250
Dummy Echoes	0
Expon. Order	2
Modifications.	0
Storing Data	0

Consideremos os dados que o sinal r.m.n., forneceu na determinação do valor de relaxação  $T_2$

Tabela H. Tempo de relaxação da curva referente ao arilo

Pulse Separ	1.000 ms							
Data Points	250							
Dummy Echoes	0							
Expon. Order	2							
Modifications.	0							
Storing Data	0							

	A(1) %	Erro %,	T <sub>2</sub> (1) ms	Erro %	A(2) %	Erro %	T <sub>2</sub> (2) ms	Erro %
01	54	2	20.7	0.3	46	2	70.4	0.9
02	44	2	54.1	0.9	56	2	170	3
03	47	4	52	2	53	4	161	5
04	44	2	52.5	0.9	56	2	164	3

Tabela I. Dados estatísticos dados pela r.m.n., na determinação da curva T<sub>2</sub>, para o arilo

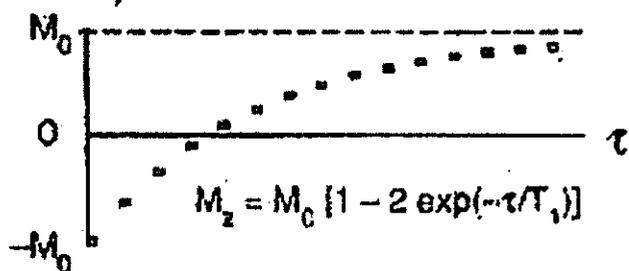
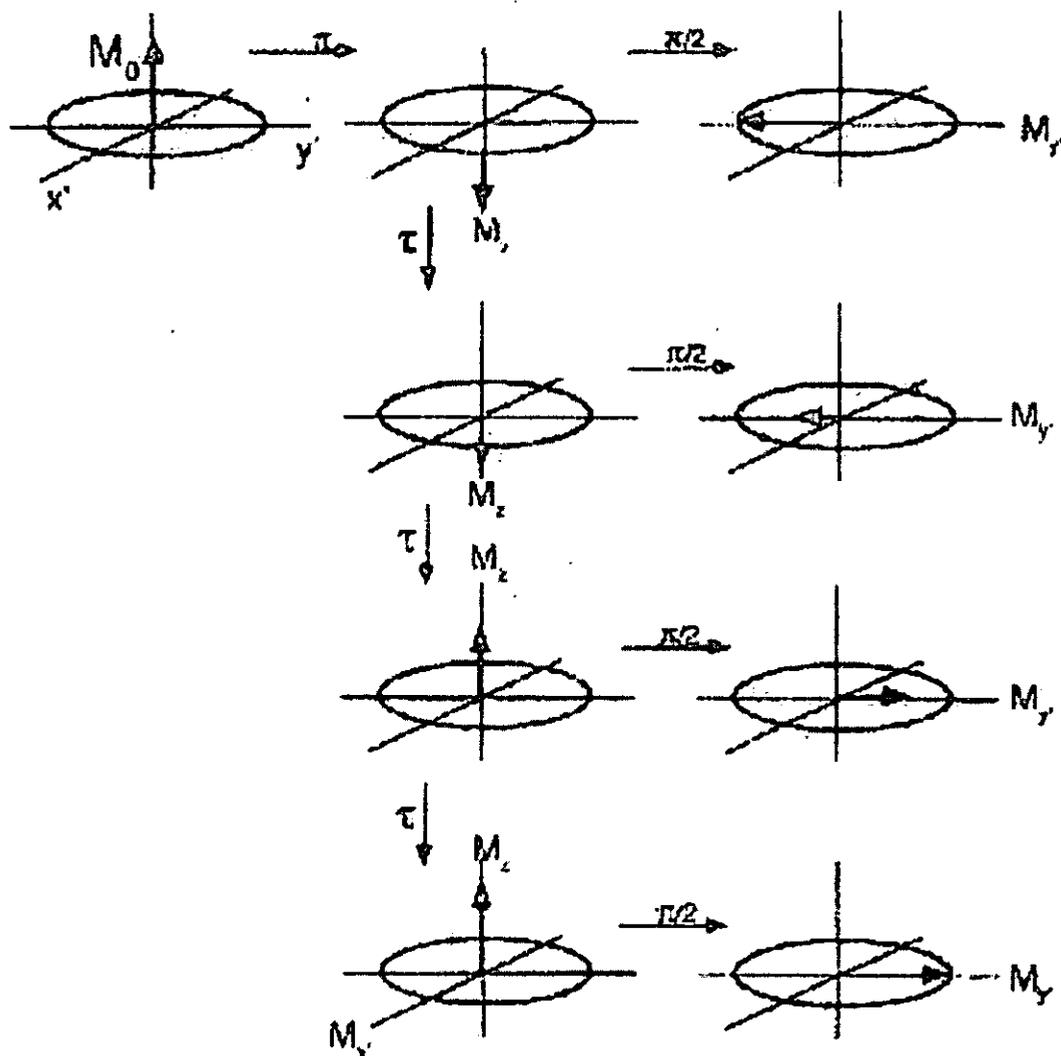
Tabela J. Dados estatísticos dados pela r.m.n., na determinação da curva  $T_2$ , para a amêndoa.

Pulse Separ	1.000 ms
Data Points	250
Dummy Echoes	0
Expon. Order	2
Modifications.	0
Storing Data	0

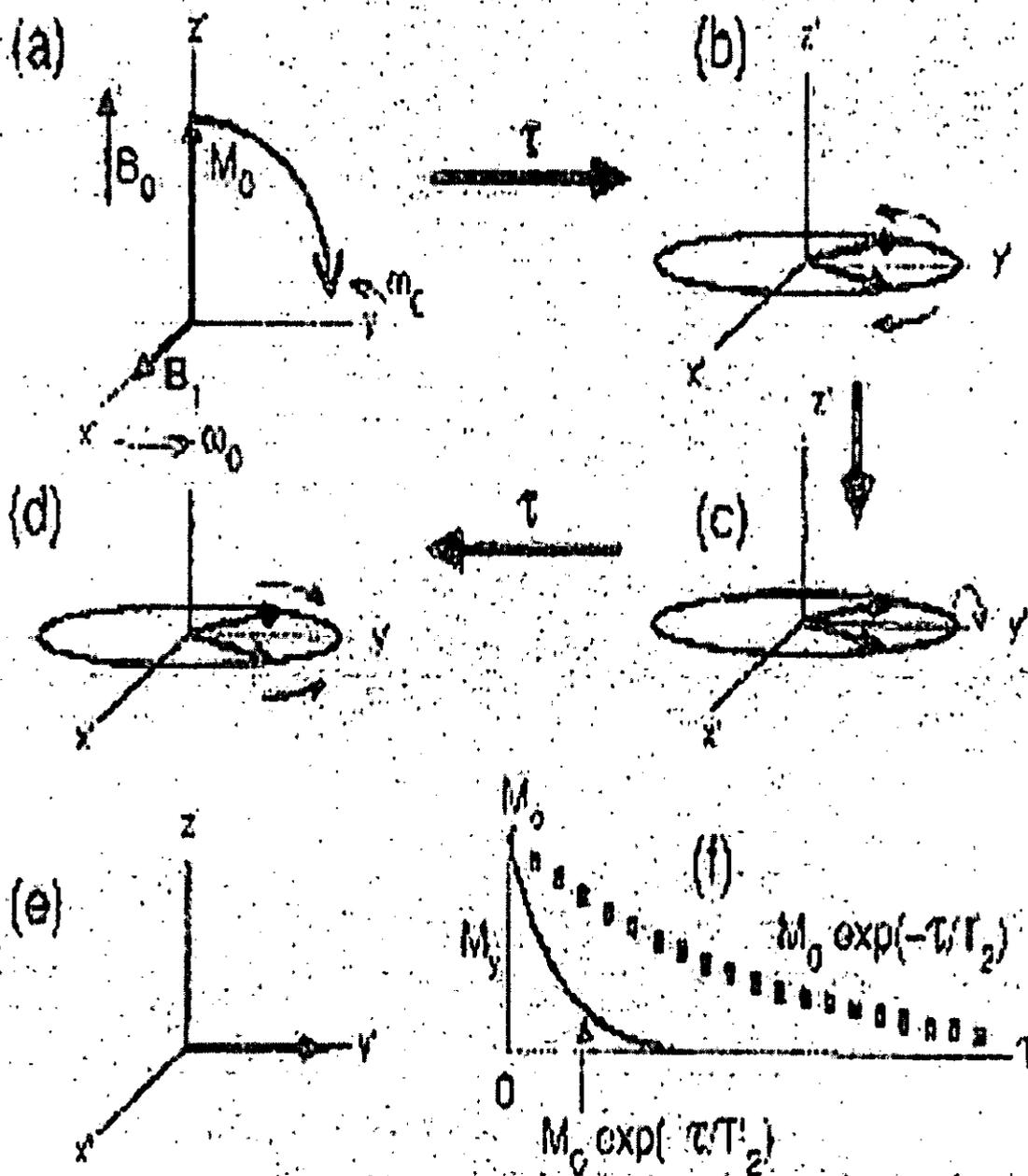
Tabela K. Tempo de relaxação  $T_2$  referente a curva amêndoa.

	A(1) %	Erro %,	$T_2$ (1) ms	Erro %	A(2) %	Erro %	$T_2$ (2) ms	Erro %
01	54	2	20.7	0.3	46	2	70.4	0.9
02	44	2	54.1	0.9	56	2	170	3
03	47	4	52	2	53	4	161	5
04	44	2	52.5	0.9	56	2	164	3

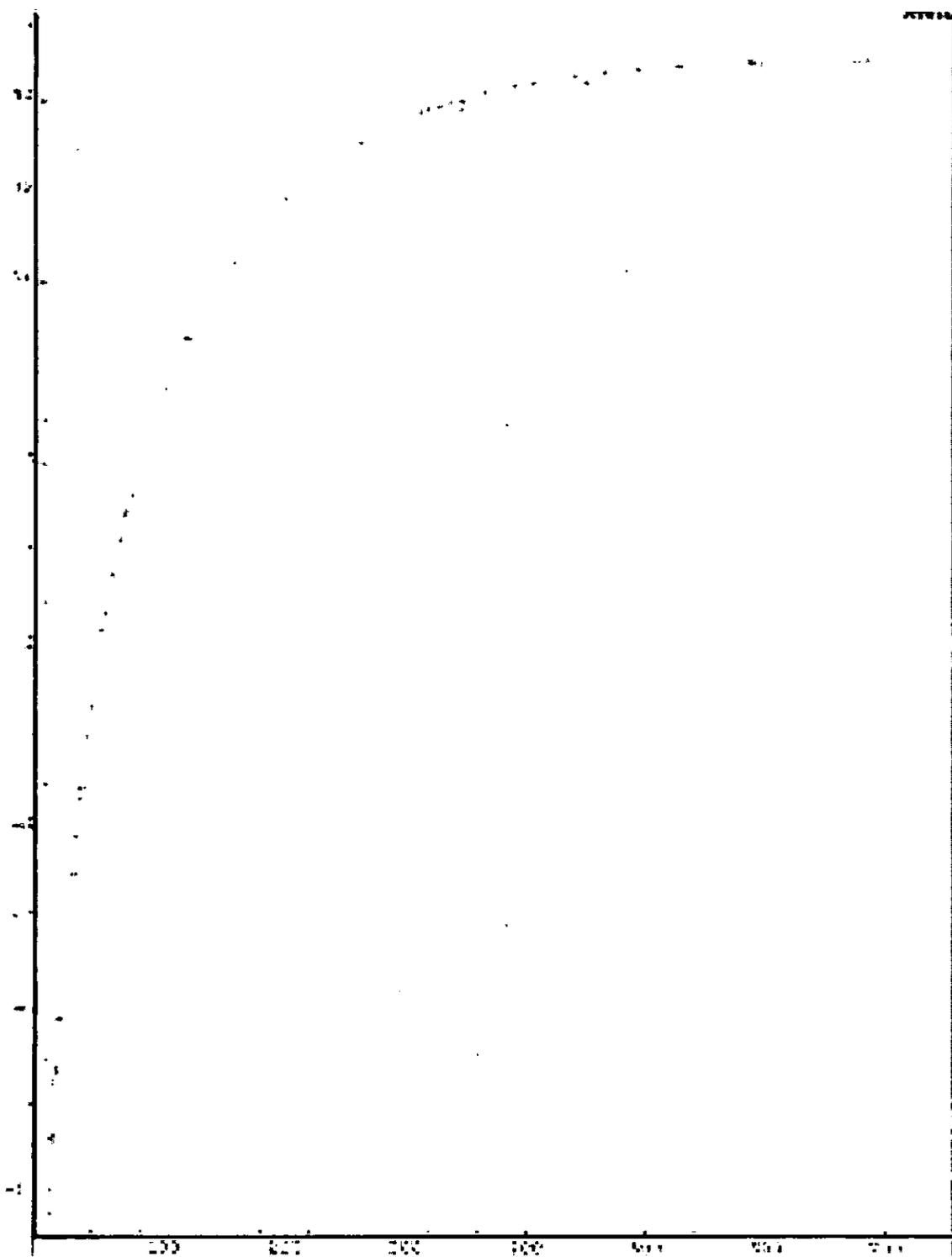
# Método para determinar tempo de relaxação spin-re: ( $T_1$ ) usando dois pulsos (método de inversão e recuperação da magnetização)



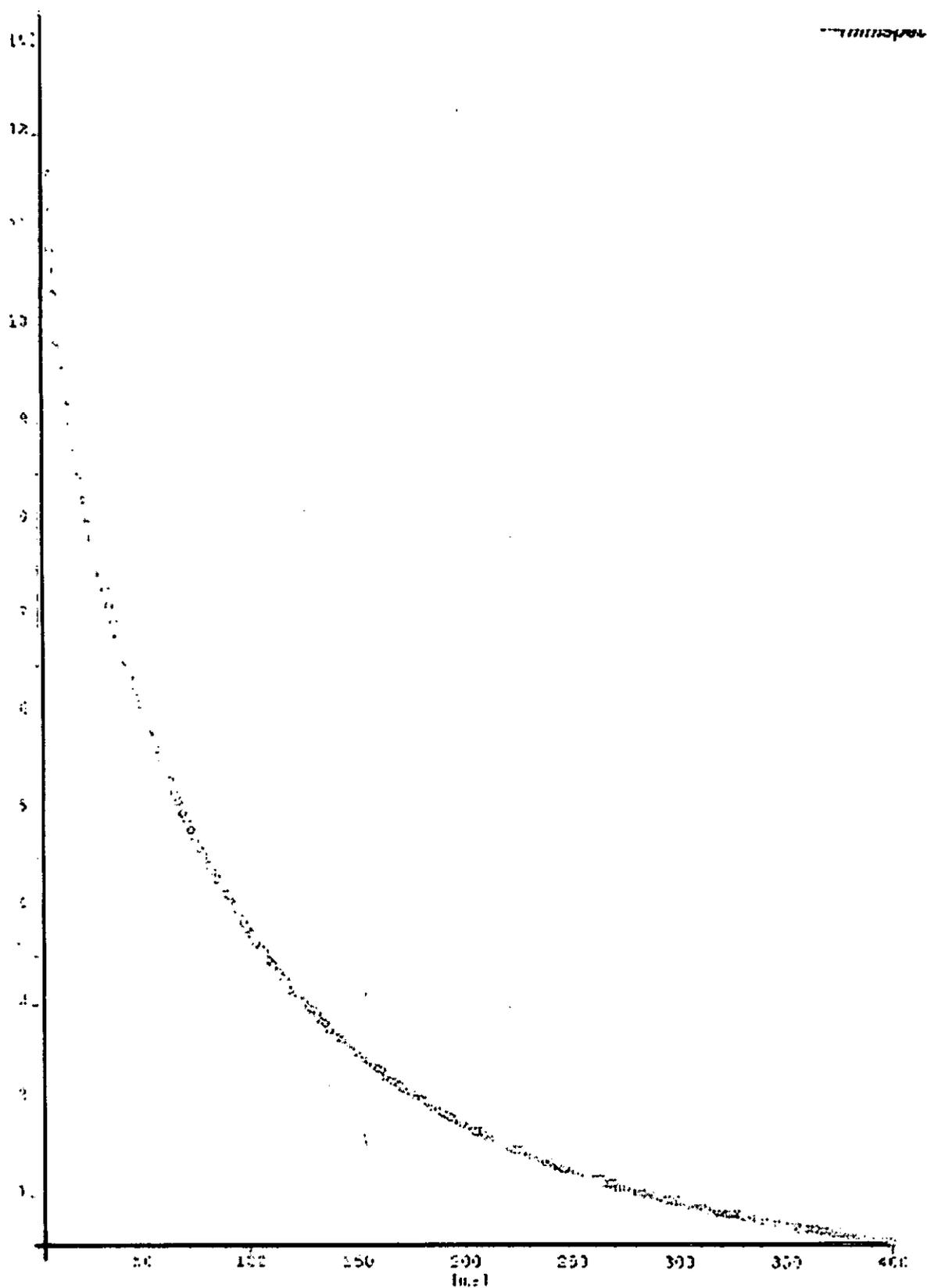
# Método de spin-eco para obter o verdadeiro tempo de relaxação $T_2$ na presença de relaxação por não-homogeneidade do campo magnético ( $T_2^*$ )



Esquema que representa o  $T_1$  dado pelo espectrómetro de r.m.n.



Esquema que representa o  $T_2$  dado pelo espectrómetro de r.m.n.



Luciano Higino