

UFSCar – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Rafael Moraes Matos

Emprego de Ressonância Magnética Nuclear no domínio do
tempo para estudo de matrizes vegetais

Julho de 2025

São Carlos – SP

Rafael Moraes Matos

Emprego da Ressonância Magnética Nuclear no domínio do
tempo para estudo de matrizes vegetais

Trabalho de conclusão de
curso apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de São
Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Química

Orientador(a): Prof. Dr. Tiago Venâncio

Julho de 2025

São Carlos – SP

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 26/2025/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****RAFAEL MORAES MATOS****EMPREGO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO DOMÍNIO DO TEMPO PARA ESTUDO DE MATRIZES VEGETAIS****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 18 de julho de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Tiago Venâncio
Membro da Banca 1	Dr. Gabriel Henrique Ribeiro
Membro da Banca 2	Dr. Daniel Martelozo Consalter



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 21/07/2025, às 16:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1925439** e o código CRC **E8C21C0B**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1925439

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

Agradecimento

Eu agradeço principalmente a minha família, que me deu suporte emocional e financeiro para que fosse possível a jornada que encerro agora. Aos meus pais, pelo apoio incondicional que me forneceram e me ensinaram a ser uma pessoa humana, dedicada e sempre disposta. Ao meu irmão, que mesmo com a saudade que sentimos um do outro me apoio nessa caminhada e, claro, sempre podemos passar bons momentos em Campinas. Obrigado família, eu amo muito cada um de vocês.

O DQ da UFSCar me proporcionou ótimas experiências acadêmicas em seus corredores. Gostaria de agradecer ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – LBGqA, por me proporcionar desenvolvimento profissional e pessoal durante os cinco anos que participei do grupo. Ao meu orientador de longa data, Prof. Pedro S. Fadini, com quem tive a honra de conquistar duas bolsas de IC. A minha mais recente orientadora do LBGqA, Profa. Dayana Moscardi, com quem realizei um trabalho lindo e, pela conexão e carinho da nossa relação. Ao técnico do laboratório Guilherme Grosseli, por me ajudar incontáveis vezes no uso dos equipamentos, em dúvidas e pelas boas conversas e cigarros fumados. Aos amigos que fiz no laboratório, onde pude me abrir e conseguir conforto nos momentos difíceis e festejar nos momentos de glória. Agradeço muito ao meu orientador de TCC Prof. Tiago Venâncio, principalmente em razão da paciência e proatividade em me ajudar a desenvolver o trabalho da melhor forma.

A Embrapa Instrumentação foi um lugar que me abriu muitas portas, seja elas no mercado profissional ou em esferas nas quais não imaginaria entrar facilmente. Agradeço ao Marcos David, por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e poder ter a honra de trabalhar com pesquisadores excepcionais. A Fernanda, por ser uma irmã mais velha na minha vida, indicar direções onde eu não conseguia mais achar respostas. A Maria Eduarda, por ser uma amiga carinhosa e atenciosa comigo.

Agradeço muitos aos meus amigos, de todos os lugares que passei (Campinas-Araras-São Carlos). sempre vou lembrar com muito carinho de todos vocês. Em

especial gostaria de agradecer aqueles dividem e dividiram muito tempo o mesmo teto que eu. Ao Leandro Olivetti, parceiro de muitos anos que já é irmão a muito tempo, obrigado pela nossa amizade, além, é claro, pelas madrugadas trocando ideia sobre ciência, vida, universo ou então pelas viagens e roles que demos. Te amo parceiro. Ao Jayme Furuyama, amigo que chegou agora, mas se tornou uma pessoa extremamente importante na minha vida, ouvindo desabafos, angústias e felicidades do dia a dia.

Por último, agradeço a minha vida que, por mais que não tenha sido a melhor de todas foi excelente aos meus olhos. Agradeço a minha curiosidade, que sempre me levou a lugares diferentes e experiencias inusitadas, que renderam de uma forma ou de outra grandes ensinamentos, que levo e levarei para o restante da vida. A empatia que possuo, com ela pude me aproximar de muitas pessoas, de ouvir suas histórias e de alguma forma ajudar o outro. A minha alegria que, sempre acompanhou um sorriso meu, abrindo portas que não seria possível passar de outra forma.

Obrigado!

Resumo

A Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) é uma técnica analítica não destrutiva e não invasiva, consolidada em diversos setores industriais e científicos. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre a aplicação da RMN-DT para a análise de matrizes vegetais, abordando a evolução instrumental, os conceitos fundamentais da técnica, a instrumentação contemporânea, as sequências de pulsos empregados e suas principais aplicações. Foram explorados os diferentes formatos de magnetos, como os de placas paralelas, cilindros de Halbach e os portáteis tipo MOUSE, que permitem análises desde rotinas de laboratório até em processos industriais. As sequências de pulso, como a de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) e Inversão-Recuperação (IR), são discutidas como ferramentas para medir os tempos de relaxação T_2 e T_1 , que se correlacionam com propriedades macroscópicas das amostras. A revisão detalha a aplicação da RMN-DT na análise de óleos e gorduras para determinar o teor oleico, conteúdo de gordura sólida (CGS), detectar adulterações e monitorar a estabilidade oxidativa. No estudo de frutos, a técnica é empregada para avaliar o grau de maturação, detectar adulterações em sucos e quantificar a cristalinidade de açúcares. Por fim, é explorado a aplicação da técnica na análise de madeira para caracterizar os diferentes compartimentos de água e avaliar a eficácia de tratamentos de modificação térmica e química. A RMN-DT se consolida como uma ferramenta rápida, robusta e sustentável para o controle de qualidade nos mais diversos setores, em especial a agroindústria, levando soluções simples e poderosas.

Palavras-chaves: ressonância magnética nuclear; domínio do tempo; matrizes vegetais; óleos; frutos; madeira.

Abstract

Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance (TD-NMR) is a non-destructive and non-invasive analytical technique, well-established in several industrial and scientific sectors. This work presents a literature review on the application of TD-NMR for the analysis of plant matrices and plant-based products, addressing its instrumental evolution, the fundamental concepts of the technique, contemporary instrumentation, the pulse sequences employed, and its main applications. Different magnet formats were explored, such as parallel plates, Halbach cylinders, and portable MOUSE-type scanners, which allow for analyses ranging from laboratory routine to in-process measurements. Pulse sequences, such as Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) and Inversion-Recovery (IR), are discussed as tools for measuring T_2 and T_1 relaxation times, which correlate with the macroscopic properties of the samples. The review details the application of TD-NMR in the analysis of oils and fats to determine oil content, solid fat content (SFC), detect adulterations, and monitor oxidative stability. In the study of fruits, the technique is employed to assess the degree of maturation, detect adulterations in juices, and quantify the crystallinity of sugars. Finally, the application of the technique in the analysis of wood is explored to characterize the different water compartments and evaluate the effectiveness of thermal and chemical modification treatments. TD-NMR establishes itself as a fast, robust, and sustainable tool for quality control in the most diverse sectors, especially the agro-industry, providing simple and powerful solutions.

Key words: nuclear magnetic resonance; time domain; vegetable matrices; plant-based; oils; fruits; wood.

Lista de Figuras

FIGURA 1: ESPECTRO DE RESSONÂNCIA DO ETANOL, COM TRAÇO TOTAL DE 75 MG. PICOS DA DIREITA PARA A ESQUERDA: OH, CH ₂ E CH ₃ . EXTRAÍDO DE ARNOLD, DHARMATTI E PACKARD, 1951.	2
FIGURA 2: MARTIN PACKARD E RUSSEL VARIAN COM O PRIMEIRO MAGNETÔMETRO DE PRECESSÃO LIVRE. EXTRAÍDO DE PACKARD, 2007.....	2
FIGURA 3: EFEITO ZEEMAN PARA SPINS NUCLEARES COM I = 1/2 (ESQUERDA) E 3/2 (DIREITA).....	4
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO DAS PROPRIEDADES μ E L EM UM NÚCLEO NA AUSÊNCIA (ESQUERDA) E NA PRESENÇA DE B ₀ (DIREITA).	5
FIGURA 5: MAGNETIZAÇÃO DOS SPINS NA DIREÇÃO DE B ₀ (A) E AS RELAXAÇÕES LONGITUDINAL (B) E TRANSVERSAL (C).	6
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA APLICAÇÃO DE GRADIENTE DE CAMPO PULSADO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE DIFUSÃO. ADAPTADA DE PRICE, 1997.....	9
FIGURA 7: ESQUEMA DA INSTRUMENTAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO DE RMN-DT.	13
FIGURA 8: FORMATOS DE MAGNETO A) EM PLACAS PARALELAS, B) CILINDRO DE HALBACH, C) EM U (RMN-MOUSE), D) CUFF E E) WELL-LOGG.....	15
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO FENOMENOLÓGICA DA SEQUÊNCIA ECO DE SPIN PROPOSTA POR HAHN 1950.....	17
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO FENOMENOLÓGICA DA SEQUÊNCIA CPMG.	18
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO FENOMENOLÓGICA DA SEQUÊNCIA DE INVERSÃO RECUPERAÇÃO.....	19
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO FENOMENOLÓGICA DA SEQUÊNCIA DE CWFP.....	20
FIGURA 13:REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AUTOMAÇÃO DA RMN-DT NA ANÁLISE INDIVIDUAL DE SEMENTES. RETIRADO DE MELCHINGER ET AL., 2017.	23
FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA RMN-DT INTEGRADA COM MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA. RETIRADO DE DOS SANTOS ET AL., 2022.....	24

FIGURA 15: MAPAS DE CORRELAÇÃO T_1 - T_2 DE SEMENTES DE LINHO ARMAZENADAS A 25 °C (ESQUERDA) E A 80 °C POR 96 H (DIREITA). RETIRADO DE OSHETER; LINDER; WIESMAN, 2022.	25
FIGURA 16: PROJEÇÕES DOS SINAIS DA CPMG PARA CONTEÚDO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS PARA A) SIMCA, B)PLS-DA E AS FRONTEIRAS DE DECISÃO DOS MODELOS DE C) SVM E D) KNN. RETIRADO DE BORBA ET AL., 2021.....	29
FIGURA 17: GRÁFICO DE DISTÂNCIA DE SCORE VERSUS RESÍDUO ABSOLUTO CENTRADO (ACR) PARA O MODELO OCPLS, AS CORES DISTINGUEM AS AMOSTRAS ENTRE NÃO ADULTERADAS E ADULTERADAS COM SUCO DE MAÇÃ E CAJU. RETIRADO DE MIAW ET AL., 2020.	31
FIGURA 18: CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZANDO O PARÂMETRO M_2 OBTIDO DAS SEQUÊNCIAS DE SE E MSE EM FUNÇÃO DA CRISTALINIDADE. RETIRADO DE GRUNIN ET AL., 2019.	32
FIGURA 19: CURVA DE CALIBRAÇÃO DA TAXA DE SECAGEM EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA DO MEIO PARA A ÁGUA LIVRE E ASSOCIADA DAS ESPÉCIES <i>QINGPI POPLAR</i> E <i>PINUS SYLVESTRIS</i> . RETIRADO DE LI; WANG; ZHANG, 2017.	34
FIGURA 20: RAZÃO T_1/T_2 DA ÁGUA ASSOCIADA E LIVRE DO ALBURNO E CERNE DA MADEIRA EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA PARA A ESPÉCIE DE A) PINUS E B)OLMO. RETIRADO DE TAN ET AL., 2025.....	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. EVOLUÇÃO DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	1
1.2. CONCEITOS BÁSICOS.....	3
1.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO DOMÍNIO DO TEMPO	9
1.4. DOS OBJETIVOS DO TRABALHO.....	11
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1. INSTRUMENTAÇÃO	13
2.3. APLICAÇÃO EM MATRIZES VEGETAIS	20
2.3.1. Análise de óleos e gorduras vegetais.....	20
2.3.2. Análise de frutos.....	27
2.3.3. Madeira.....	32
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1. INTRODUÇÃO

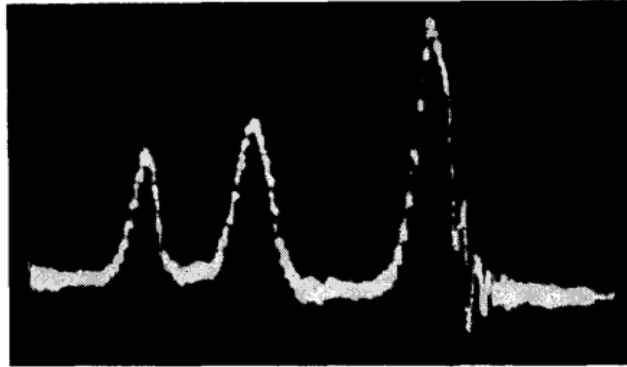
1.1. Evolução da ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica consolidada nas mais diversas ramificações da química (alimentos, orgânica, síntese, materiais, analítica), bem como na física, petroquímica e medicina (Berk; Grunin; Oztop, 2021; Bloch, 1946; Blümich; Singh, 2018; Colnago et al., 2021; Da Silva et al., 2025; Di Caro et al., 2020; Mitchell et al., 2014). De maneira geral, os experimentos de RMN observam interações entre spins nucleares e radiação eletromagnética (na faixa de MHz) sob ação de um campo magnético exterior (Moraes, 2016).

Entre o final dos anos 1930 e as décadas de 1940 e 1950 ocorreram grandes progressos no entendimento do núcleo atômico, principalmente com a comprovação do momento magnético nuclear proposto por Pauli e na utilização dessa propriedade para observar transições de *spins* nucleares entre estados quânticos distintos (Rabi, 1937; Alvarez; Bloch, 1940; Purcell; Torrey; Pound, 1946; Bloch, 1946; Lowe; Norberg, 1957). Nesse primeiro momento todos os equipamentos de RMN utilizavam magnetos eletromagnéticos feitos a partir de bobinas metálicas onde passava corrente elétrica, alcançando um campo magnético (\vec{B}_0) de até 20000 G ($\vec{B}_0 = 2$ T).

No começo dos anos 1950 foi descoberto que o ambiente químico em que o núcleo estudado se encontra poderia ser inferido a partir da posição e separação dos sinais obtidos dos oscilógrafos. Em 1951, Arnold, Dharmatti e Packard publicaram os resultados obtidos a partir de RMN ^1H em moléculas orgânicas, dando origem ao primeiro espectro de etanol (figura 1). Nesse trabalho eles compararam diferentes tipos de álcoois em relação a razão entre as áreas dos picos ligados ao grupo OH e alquílicos, a separação dos picos em relação a hidroxila e largura dos picos. Além disso eles observaram que a razão entre as áreas do pico da hidroxila e os grupos alquílicos varia em função da quantidade de hidrogênios (Arnold; Dharmatti; Packard, 1951).

Figura 1: Espectro de ressonância do etanol, com traço total de 75 mG. Picos da direita para a esquerda: OH, CH₂ e CH₃. Extraído de Arnold, Dharmatti e Packard, 1951.



Impulsionados pelo potencial da utilização de campos magnéticos em análises químicas, Russell e Sigurd Varian, fundadores da Varian Associates, buscaram Bloch e Hansen em 1946 para patentear a técnica de indução nuclear e mais tarde lançar o primeiro magnetômetro de precessão livre comercial em 1948. O princípio do magnetômetro era a polarização dos prótons de um líquido, geralmente água, a partir de um campo externo que direcionava os spins para o plano terrestre. Após um longo período de magnetização, assegurando que todos os núcleos estejam polarizados, o campo externo era desligado e os spins precessavam em função do campo sentido no local. Dessa forma, era possível determinar a magnitude do campo terrestre a partir da frequência de precessão dos spins aplicada na equação de Larmor (figura 2) (Becker; Fisk; Khetrpal, 2007; Packard, 2007).

Figura 2: Martin Packard e Russel Varian com o primeiro magnetômetro de precessão livre. Extraído de Packard, 2007.



Apenas quatro anos após o lançamento do magnetômetro, um equipamento de RMN de considerado alto campo foi produzido pela Varian e vendido à Companhia Humble Oil, do Texas. À época um equipamento de alta resolução era muito diferente dos tempos atuais, no caso citado o equipamento alcançava 0,7 T com uma frequência operacional de 30 MHz, muito diferente dos equipamentos que atualmente atingem campos magnéticos de até 28 T com uma frequência de 1,2 GHz encontrados em laboratórios de pesquisa ao redor do mundo (Becker; Fisk; Khetrpal, 2007; Bible, 1970; Nimerovsky et al., 2021; Schiavina et al., 2024)

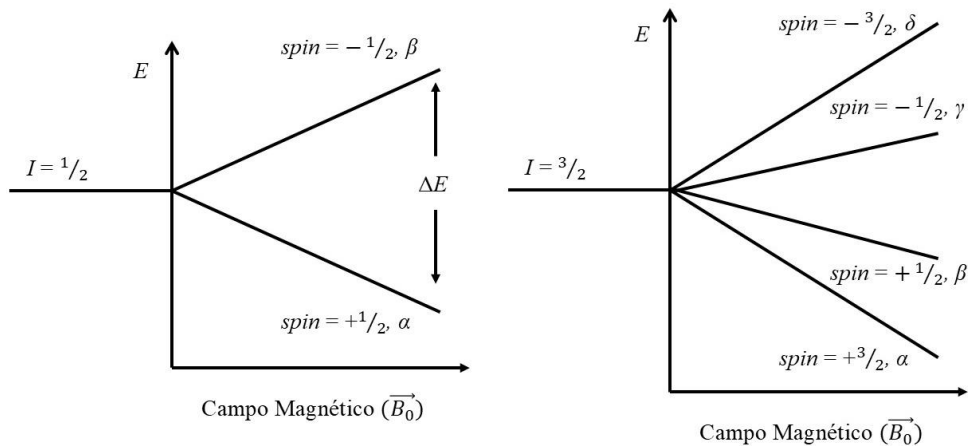
Mesmo com a crescente evolução nos sistemas eletrônicos, computacionais e de aquisição e tratamento de dados, apenas após a década de 1960 que a técnica de RMN se aproxima ao que é atualmente. Esse momento disruptivo vem com a proposta de Ernst e Anderson de utilizar pulsos curtos de radiofrequência para excitar os *spins* nucleares, obtendo um sinal transiente de precessão dos núcleos e seu processamento por Transformada de Fourier, estabelecendo a base das técnicas de RMN atuais (Ernst; Anderson, 1966; Moraes, 2016).

1.2. Conceitos básicos

Embora as formas de aplicar a técnica variem em função da matriz a ser analisada, onde o equipamento se encontra e qual tipo de magneto é utilizado, a técnica de RMN se baseia na excitação dos spins nucleares por um pulso de radiofrequência (rf) e a observação da precessão desses spins ao redor de um campo magnético externo \vec{B}_0 (Moraes, 2016).

De maneira geral, a maioria dos núcleos atômicos possuem spin (I), uma propriedade intrínseca da núcleo atômico que se relaciona com o momento angular ($\vec{L} = \hbar\vec{I}$) e o momento magnético nuclear ($\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$). Como I surge da mecânica quântica seu valor é quantizado, havendo $2I+1$ estados de spin. Quando $I \geq 1$, o núcleo atômico possui uma distribuição de cargas não esférica. No caso do átomo de H, $I = \frac{1}{2}$, logo $2I+1 = 2$ estados quânticos possíveis. Esse efeito pode ser visualizado em dois níveis de energia distintos, onde os spins se encontram paralelos (α) ou antiparalelos (β) ao campo (figura 3). (Silverstein; Webster; Kiemle, 2015; Moraes, 2016).

Figura 3: Efeito Zeeman para spins nucleares com $I = 1/2$ (esquerda) e $3/2$ (direita).



Para um núcleo que se encontra com seus spins em níveis de energia degenerados (no mesmo nível de energia) se separe nos estados possíveis é necessário que um campo magnético externo (B_0) aja sobre ele, provocando o efeito Zeeman, como mostrado na figura 3. A diferença de energia entre os níveis é dada por $\Delta E = f(B_0)$, sendo a diferença afetada em função da intensidade do campo magnético. Porém, como as separações dependem também do núcleo afetado, a diferença de energia entre os níveis pode ser escrita como

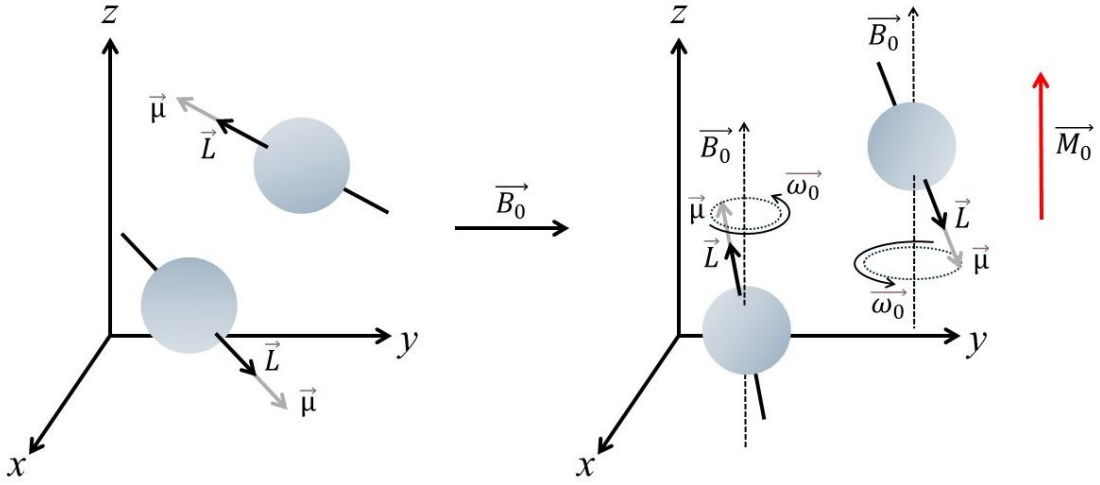
$$\Delta E = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) B_0 = h\nu \quad (1)$$

onde, γ é a constante magnetogírica, h é a constante de Planck e ν é a radiofrequência associada a B_0 . A constante γ é a razão entre o momento magnético ($\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$) e o momento angular ($\vec{L} = \hbar\vec{I}$), sendo específica para cada núcleo (Pavia et al., 2010).

Quando um campo magnético externo \vec{B}_0 interage com os momentos magnéticos $\vec{\mu}$ ocorre um alinhamento entre os dois e o núcleo realiza um movimento de precessão com uma frequência angular ($\vec{\omega}_0$) sob o eixo (figura 4). Cada núcleo sujeito ao efeito Zeeman possui uma $\vec{\omega}_0$ específica, também conhecida como frequência de Larmor (ν_L), que depende da intensidade de \vec{B}_0 e γ (equação 2) (Pavia et al., 2010).

$$\nu_L = \vec{\omega}_0 = \gamma\vec{B}_0 \quad (2)$$

Figura 4: Representação das propriedades $\vec{\mu}$ e \vec{L} em um núcleo na ausência (esquerda) e na presença de \vec{B}_0 (direita).



Sob a ação de um campo \vec{B}_0 homogêneo ($\Delta B_0 \approx 0$) todos os spins no volume magnetizado estão em precessão em torno do campo com frequência $\bar{\omega}_0$. Em campos não-homogêneos ($\Delta B_0 > 0$) o fluxo magnético não é constante em todos os pontos do espaço, causando uma dispersão das frequências em torno de $\bar{\omega}_0$, i. e., $\bar{\omega}_0 - d\omega \leq \bar{\omega}_0 \leq \bar{\omega}_0 + d\omega$. Grupos de spins com mesma frequência angular são denominados de isocromatas e, a diferença entre a frequência central do campo e suas isocromatas é denominada de frequência de *offset*, $\Omega = \bar{\omega}_0 - (\bar{\omega}_0 \pm d\omega)$ (Moraes; Colnago, 2014).

Como consequência do campo \vec{B}_0 , é gerado uma magnetização líquida (\vec{M}_0) na mesma direção, i. e., $\vec{M}_0 = \sum \vec{\mu}$, onde os spins estão distribuídos em números discretos de orientação em torno de \vec{B}_0 em razão dos níveis de energia serem quantizados. A magnetização é caracterizada por uma distribuição dos spins nos níveis de energia α e β , sendo a diferença entre as populações descrita a partir da distribuição de Boltzmann, onde

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\gamma(\frac{h}{2\pi})B_0}{k_B T}} \quad (3)$$

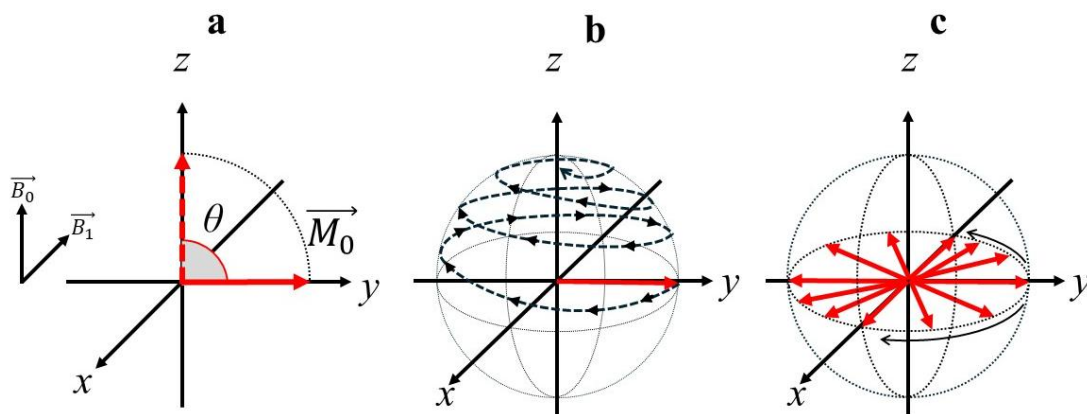
$N_{\alpha,\beta}$ são as populações no nível α e β , k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura em kelvin. Resolvendo essa equação em função do átomo de ^1H utilizando um campo de 1 T a uma temperatura de 300 K a população do nível N_α seria da ordem de 10^{-6} maior que N_β , fazendo com que a técnica seja por princípio de baixa sensibilidade por envolver poucos núcleos nas transições e consequentemente um sinal fraco. Contornar esse obstáculo envolve a utilização de campos mais intensos ou a utilização de temperaturas mais baixas, muitas vezes não sendo

viável devido a complexa logística e/ou manutenção dos equipamentos (Silverstein; Webster; Kiemle, 2015; Moraes, 2016; Blümich, 2019).

Embora a descrição quântica, com a distinção entre os níveis de energia α e β , seja fundamental para justificar a origem do fenômeno de RMN e a consequente baixa sensibilidade do método, analisar o comportamento individual de um conjunto imenso de núcleos (situação real) é uma tarefa impraticável. Para contornar essa dificuldade e facilitar a visualização dos efeitos macroscópicos, é conveniente adotar um modelo vetorial clássico. Nesta abordagem, a pequena diferença populacional de spins no estado de menor energia é tratada como uma magnetização líquida resultante da soma vetorial de todos os momentos magnéticos nucleares individuais. Essa transição de uma perspectiva quântica para uma clássica simplifica a análise, permitindo uma representação muito mais intuitiva de como a amostra, como um todo, interage com o campo magnético.

Nesse sentido, quando um pulso de rf (\vec{B}_1) é emitido com frequência ω_1 próxima a ω_L , gerando uma magnetização transiente perpendicular a \vec{B}_0 com ângulo θ , que é proporcional ao tempo de duração do pulso t , sendo esse o fenômeno de ressonância magnética nuclear (figura 5 a). Considerando um pulso de 90° , os spins dos níveis α e β perdem momentaneamente a magnetização em torno do eixo z e entram em coerência de fase no eixo ortogonal a \vec{B}_0 e \vec{B}_1 . Esse novo estado é caracterizado por dois processos, o dos spins absorvendo energia da rf aplicada e de interações do spin com o ambiente (Claridge, 2016).

Figura 5: Magnetização dos spins na direção de \vec{B}_0 (a) e as relaxações longitudinal (b) e transversal (c).



Após o pulso, a magnetização \vec{M}_0 dos spins começa a relaxar e volta ao estado de equilíbrio térmico. A taxa de retorno dos spins a \vec{B}_0 é medida a partir do sinal elétrico induzido na sonda, surgindo do alinhamento dos momentos magnéticos entre os dois, sendo esse

fenômeno denominado de decaimento livre de indução (do inglês, *Free Induction Decay* - FID). Segundo as equações de Bloch, que descrevem curvas exponenciais em função do tempo, há duas formas de os spins voltarem ao equilíbrio

$$\begin{cases} M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \\ M_{x'y'} = M_0 e^{-t/T_2} \end{cases} \quad (4)$$

a relaxação *spin-rede* (longitudinal) T_1 e *spin-spin* (transversal) T_2 (figura 5 b e c, respectivamente). Aqui vale uma descrição a respeito dos subíndices $x'y'$, o sistema de coordenadas utilizado é o girante, onde o plano x e y giram em torno do eixo z em uma frequência $\vec{\omega}_0$ próximo a ν_L . Nessa condição as componentes angulares entre os vetores relacionados aos spins e os eixos x e y são eliminadas (Bloch, 1946; Moraes, 2016).

O movimento dos spins a \vec{B}_0 ocorre a partir de dois processos concomitantes: volta ao equilíbrio térmico através da recuperação da magnetização longitudinal no eixo z' (T_1); e por defasagem dos spins no plano x' e y' (T_2). Se o mecanismo de relaxação envolver processos de transferência de energia a relaxação é do tipo T_1 . Nesse caso os spins interagem com a rede transferindo energia para os movimentos rotacional e translacional das moléculas da vizinhança com frequência próxima a de Larmor. Como consequência, ao perder energia os spins retornam a magnetização inicial em um movimento rotatório longitudinal a \vec{B}_0 (Bloembergen; Purcell; Pound, 1948).

A relaxação T_2 está relacionada com perda de coerência da magnetização em razão da defasagem dos spins no plano x e y . Essa defasagem não envolve perda de energia do sistema de spins como T_1 , pois apenas a componente de polarização transversal ao campo é afetada e é dependente do ambiente local do spin. A perda de coerência é resultado de diferenças no campo magnético local, vindos da não homogeneidade do campo dentro do volume amostral e/ou por interações entre o campo magnético gerado de interações intra- e intermolecular da amostra, sendo essa a forma natural da relaxação transversal (Bloch, 1946; Colnago; Andrade, 2017).

Em uma condição de alta homogeneidade de campo magnético ($\Delta B_0 \approx 0$), $T_1 \geq T_2$, logo, o FID observado é dominado por relaxações do tipo T_2 , que tomam mais tempo para atingir a defasagem completa dos spins. Campos gerados por magnetos permanentes, como o caso da RMN no domínio do tempo (DT), possuem $\Delta B_0 > 0$, levando a pontos de flutuação em \vec{B}_0 que sofrem influência de \vec{B}_1 de forma diferente. Nesses casos, o tempo de relaxação T_2 possui taxas de decaimento mais rápidas devido à falta de coerência intrínseca do sistema de spins, sendo a

relaxação dominada pelo tempo de relaxação efetivo T_2^* que considera ΔB_0 (equação 5) (Hahn, 1950a; Colnago; Andrade, 2017).

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 \quad (5)$$

Variações no campo magnético podem ser associadas a várias fontes, mas, sua dependência temporal surge dos movimentos de vibração, rotação ou difusão das moléculas. Na realidade, apenas o movimento de rotação da molécula exerce influência no campo, uma vez que a rotação das moléculas pode possuir frequências próximas a de Larmor, enquanto os outros movimentos não são apropriados por possuírem frequências menores ou maiores. Esse movimento rotacional aleatório das moléculas no espaço está ligado a colisões, associações ou outras formas de interação e é caracterizado pelo tempo de correlação rotacional (τ_c), que é uma média de quanto tempo as moléculas levam para realizar uma rotação de um radiano. Como o sistema volta para o equilíbrio térmico em uma dinâmica de competição entre T_1 e T_2 , o tempo τ_c e o tamanho das moléculas ditam qual tipo de relaxação será mais rápida (Claridge, 2016).

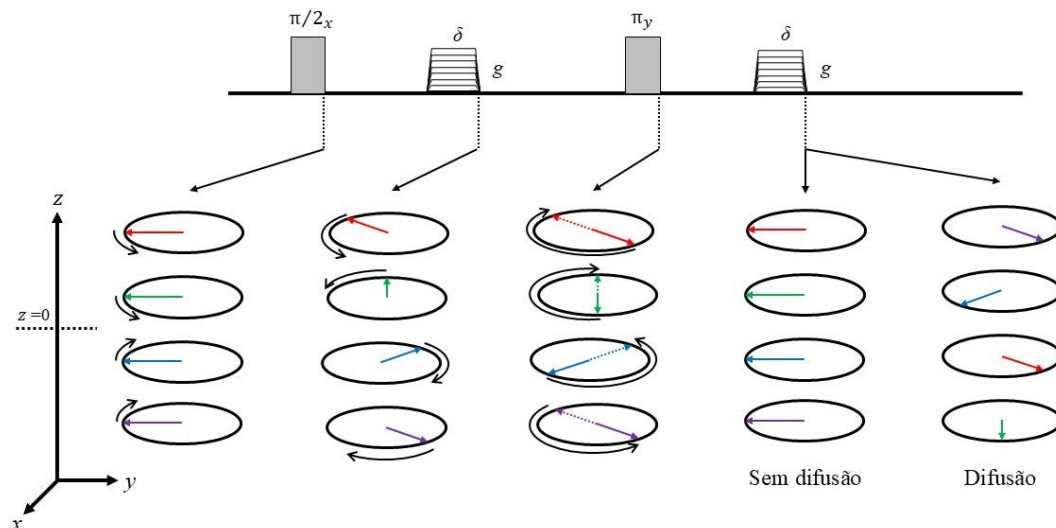
Tempos τ_c curtos estão associados a moléculas pequenas e ambientes com baixa viscosidade, que possuem movimentos mais rápidos em razão de mais graus de liberdade rotacional e translacional, logo, tempos τ_c longos são associados a moléculas grandes ou ambientes com alta viscosidade, havendo mais interações em razão do volume que ocupam. Nesses casos os movimentos possuem frequência maior ou menor que a de Larmor, não havendo transferência de energia para a rede e ocorrendo uma relaxação transversal (T_2), onde interações de atração ou repulsão entre os spins geram uma defasagem no plano x e y . Para tempos de τ_c intermediários as moléculas são associadas a tamanhos moderados e frequências de rotação próximas a de Larmor, havendo a possibilidade de transferência de energia entre os spins e as rotações das moléculas. Nesse caso tanto a relaxação longitudinal quanto a transversal ocorrem simultaneamente com constantes de relaxação iguais (Claridge, 2016).

Além dos tempos de relaxação, experimentos de RMN são úteis para determinar a difusibilidade e fluxo de moléculas a partir do coeficiente de autodifusão (D) ou apenas coeficiente de difusão, fornecendo informações como tamanho molecular, grau de agregação, tamanho de poros, entre outras propriedades. A difusão ocorre a partir de movimentos brownianos que as moléculas realizam em um meio líquido ou de baixa viscosidade, nessa abordagem é inferido que as moléculas sejam esferas e não realizem interações eletrostáticas

com o campo \vec{B}_0 ou entre si e todas as colisões que a molécula sofre sejam elásticas (Price, 1997).

Para determinar D é utilizado um gradiente de campo g com duração δ , que é uma variação da intensidade do campo sob o eixo z . Ao aplicar o gradiente os spins sofrem influência do campo que depende de sua posição, gerando uma distribuição de frequências sob o eixo z . A aquisição dos dados consiste na geração de uma distribuição das fases dos spins seguido da inversão delas e a obtenção do resultado. Esse fenômeno pode ser visualizado através dos seguintes passos: um pulso de 90° perpendicular a \vec{B}_0 é aplicado, levando a magnetização para o eixo y seguido de um gradiente de campo, que gera defasagem dos spins no plano transversal a z ; a evolução do relaxamento transversal ocorre e um pulso de 180° no eixo y inverte a fase dos spins referente ao primeiro gradiente e outro gradiente de mesma magnitude e duração é aplicado (figura 6). Se os spins não realizarem nenhum movimento translacional em relação a z os gradientes aplicados não possuem efeito e os spins irão refocalizar e relaxar obtendo um sinal intenso. Se há movimentação após o primeiro gradiente no segundo gradiente os spins vão possuir uma diferença de fase que é proporcional ao deslocamento realizado em z (Price, 1997; Claridge, 2016).

Figura 6: Representação esquemática da aplicação de gradiente de campo pulsado na ausência e presença de difusão. Adaptada de Price, 1997.



1.3. Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo

A técnica de RMN é amplamente reconhecida como uma análise não destrutiva e não invasiva. A metodologia pode ser dividida em três domínios, sendo o domínio do espaço, da frequência e do tempo. Essa diferenciação surge em função do tipo de equipamento aplicado e

a intensidade de \vec{B}_0 , havendo as técnicas de imageamento por ressonância magnética (IRM) que gera imagens tridimensionais na área médica e na ciência dos materiais, no domínio da frequência com a espectroscopia RMN de alta resolução que, a partir de campos intensos, possibilitam a determinação estrutural de moléculas e a RMN no domínio do tempo (DT) que se baseia na diferença dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , na diferença de intensidade do sinal ou mesmo na difusão molecular para fornecer informações sobre propriedades macroscópicas como concentração e distribuição de fases (Mitchell et al., 2014; Blümich, 2019). Equipamentos de alto campo fornecem ganhos em resolução espectral e conseqüentemente em uma análise em nível atômico, porém, os altos custos de aquisição e manutenção do equipamento não o tornam atrativo o suficiente para amplo uso na indústria, sendo reservado a centros de pesquisa, universidades e a indústria farmacêutica. Uma alternativa a campos intensos seria a utilização de equipamentos de baixo campo, utilizando magnetos permanentes com \vec{B}_0 variando de poucas dezenas de mT a 1 ou 2 T, a depender do fabricante, sendo denominado RMN de baixo campo, baixa resolução ou no domínio do tempo (RMN-DT) (Mitchell et al., 2014).

Com a utilização de magnetos permanentes a necessidade de manutenção periódica usando líquidos criogênicos (N_2 e He) não são necessárias, somado a utilização de interfaces mais amigáveis e o custo consideravelmente menor, a RMN-DT recebe bastante aceitação por meio do ramo do agronegócio, indústrias de alimentos, refinarias de óleos em geral e na indústria de polímeros e borracha. Esses equipamentos se baseiam na aquisição dos tempos de relaxação T_1 e T_2 dos prótons, havendo correlação direta com propriedades macroscópicas como processos de difusão, razão de conteúdo oleico/aquoso e identificação de água ou outros compostos protonados em diferentes compartimentos (Santos et al., 2016; Romanel et al., 2018; Colnago et al., 2021).

Diferente da utilização do alto campo, um campo de baixa intensidade não possui energia suficiente para diferenciar a frequência de precessão de cada próton, em contrapartida, prótons relacionados a uma mesma molécula tendem a possuir tempos de relaxação próximos, sendo útil na determinação de conteúdos em diferentes fases. Além disso, o limite de detecção aumenta consideravelmente, uma vez que sensibilidade diminui. Neste contexto, em função do baixo campo proporcionado por magnetos permanentes, o núcleo mais utilizado como sonda é o de 1H devido a sua alta constante γ , porém, aplicações envolvendo ^{19}F podem ser encontradas na determinação do conteúdo de flúor em medicamentos (Silva Elipse et al., 2016; Moraes; Colnago, 2022).

A RMN-DT se destaca pela versatilidade e gama de aplicações que oferece. Na indústria de alimentos a análise de carne e peixe proporcionam informações da qualidade do produto através da difusão de água nos tecidos. No animal vivo a maioria da água (~ 85%) está associada com estruturas proteicas chamadas de miofibrilas e, após a morte celular o tecido passa por mudanças estruturais que liberam a água levando a mudanças no sinal dos relaxamentos. Na indústria de óleos vegetais os equipamentos de ressonância são usados para determinar a fração oleica das sementes ao decorrer do processo, obtendo um balanço de massas do que entra com as sementes e os resíduos gerados (Colnago et al., 2021; Santos et al., 2014, 2016).

No ramo da construção civil a técnica encontra aplicação em análises de cimento e madeira. O cimento é uma mistura de óxidos minerais e silicatos de cálcio que quando hidratados reagem produzindo hidróxido silicatos e o gás dióxido de carbono (CO₂). A fase gasosa do sistema forma poros na estrutura que podem facilitar a entrada de água ou íons nas camadas mais internas levando a uma possível corrosão das vigas metálicas de sustentação. Essas formações podem ser acompanhadas utilizando a difusão da água no cimento em função do tempo, quanto maior o grau de difusão mais os poros se formam. Na indústria da madeira o objetivo é observar a captação, perda e transporte de água na estrutura do material, conseguindo realizar um controle direto nos parâmetros envolvendo o cultivo (Mitchell et al., 2014).

Outra área que utiliza equipamentos de baixo campo é a petrofísica, muito interessada na determinação do conteúdo de reservas de petróleo ou de amostras sólidas obtidas em campo e analisadas em laboratório. A partir de sondas inseridas em perfurações na crosta terrestre é possível obter informações a respeito dos diferentes extratos das reservas, conseguindo diferenciar conteúdo aquoso, gasoso e oleico a partir da ressonância de prótons e a difusão dos estratos. Além de experimentos *ex-situ*, análises podem ser conduzidas em ambiente laboratorial com amostras sólidas retiradas dos poços de perfuração, revelando informações como distribuição de poros e inferindo o volume ocupado pelo conteúdo (Rudzuck et al., 2019).

1.4. Dos objetivos do trabalho

Esse trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica a respeito do tema de Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) aplicada a análise de matrizes vegetais. Como meio, foi utilizada a base de dados *Web of Science* (Clarivate Analytics) com os termos *nmr*, *low-field*, *time domain*, *permanent magnets*, *wood*, *oil content*, *seeds*, *sugar content*, *fruits*, *quality control* e suas variações. As buscas foram filtradas por tipo

de publicação entre artigos científicos e de revisão, além de usar referências entre os anos de 2010 e 2025, embora publicações anteriores de alto impacto ou livros renomados da área também façam parte da bibliografia utilizada. Para tal, foram almejados os seguintes objetivos específicos:

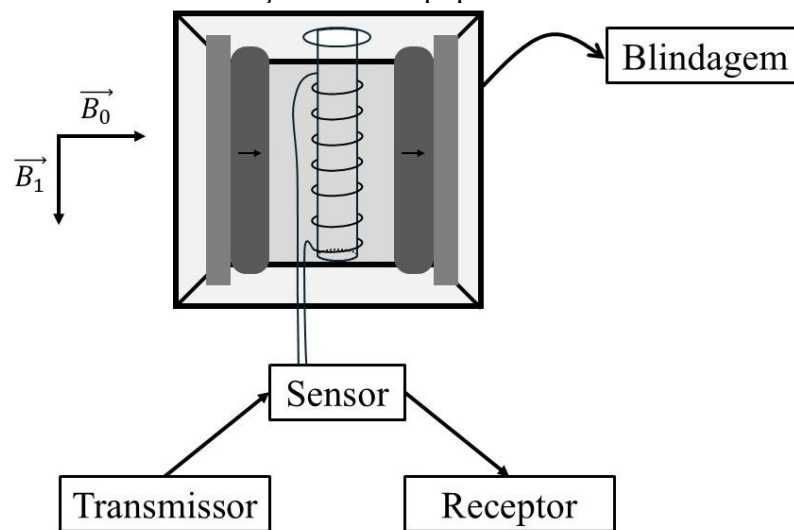
- exemplificar os formatos de magnetos e os sensores viáveis a cada um deles bem como suas principais aplicações;
- definir os melhores modos de aquisição dos dados baseado no tipo de relaxação e seu respectivo pós-tratamento;
- e, por fim, elencar as principais aplicações da técnica em matrizes vegetais e da indústria alimentícia.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Instrumentação

Em razão dos instrumentos de RMN-DT serem mais simples em relação às técnicas de alto campo e IRM, esses equipamentos podem ser produzidos em variados formatos e tamanhos, e. g., equipamentos de bancada, portáteis e sondas, possibilitando a além do uso em laboratórios, experimentos *in-situ* e determinações em campo. Os equipamentos de RMN-DT em geral possuem magnetos permanentes isolados por uma blindagem do exterior, um emissor e um receptor de radiofrequência (rf) em forma de espiral, porta amostra e a eletrônica, sendo a última responsável por modular os parâmetros envolvidos (figura 7). Nessa configuração, o magneto gera um campo magnético constante e a bobina de rf, que atua como emissor e receptor, gera o pulso e recebe o sinal de indutância gerado pelo movimento de relaxação dos spins com a intensidade do sinal em função do tempo (Moraes; Colnago, 2022).

Figura 7: Esquema da instrumentação de um equipamento de RMN-DT.



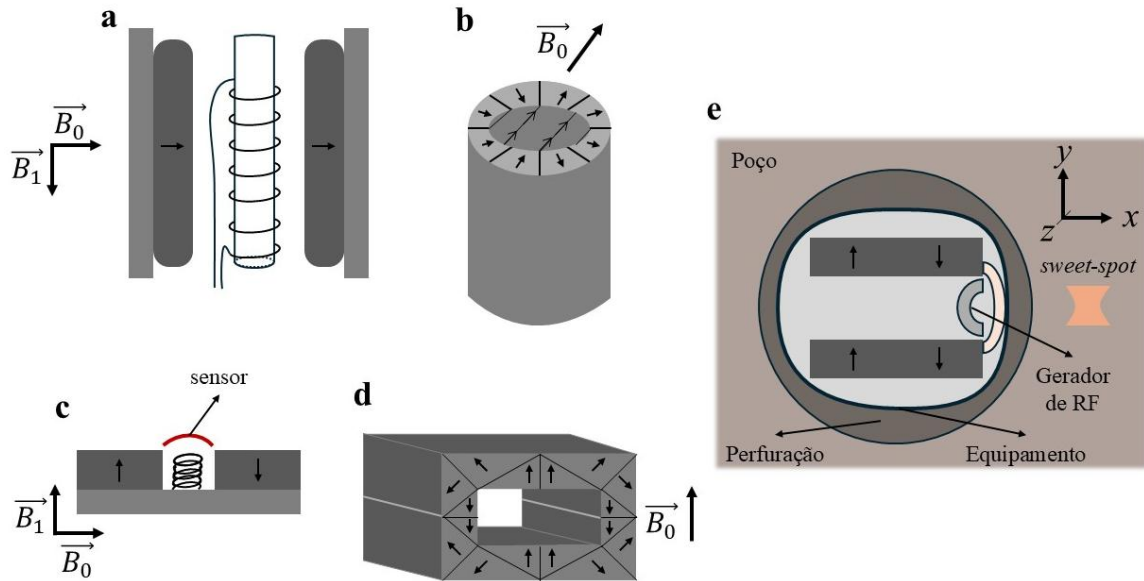
Sintetizadores de radiofrequência são dispositivos eletrônicos que produzem sinais elétricos oscilantes com baixa distribuição de frequências. Nos equipamentos de RMN-DT o emissor e o receptor de rf são o mesmo componente, uma bobina de metal condutor que opera como transmissor-receptor. Como consequência, o equipamento possui um tempo morto logo após o pulso e o começo da aquisição do sinal, oriundo de limitações envolvendo a troca entre os canais de aquisição do emissor e receptor na eletrônica. Desse modo a aquisição começa apenas após o tempo morto, medindo a voltagem induzida na bobina em função do tempo (Bai, 2008).

Em razão da pequena população de prótons passível de ser excitada, o sinal elétrico gerado passa por diversos amplificadores até ser digitalizada pelos softwares. Como emissor a bobina gera um campo magnético oscilante \vec{B}_1 de curta duração perpendicular ao campo magnético estático \vec{B}_0 . Este pulso de rf perturba o alinhamento dos spins na amostra, excitando-os para um estado de maior energia. Após o tempo morto, a bobina assume função de receptora. Ela atua como uma antena, detectando os sinais de rf dos núcleos a partir da indução gerada pelo realinhamento dos spins com campo magnético \vec{B}_0 , gerando o sinal FID (Bai, 2008; Moraes; Colnago, 2022).

O design de uma bobina de rf é guiado por dois objetivos principais, gerar um campo \vec{B}_1 o mais homogêneo possível em todo o volume da amostra e maximizar a relação sinal-ruído (SNR) durante a recepção. Para os espectrômetros de bancada, que analisam amostras em tubos de vidro de diâmetro geralmente entre 10 e 40 mm, a geometria de design mais comum e eficiente é a bobina solenoidal. Um solenoide consiste em um fio condutor enrolado em formato de mola helicoidal ao redor de um suporte cilíndrico. Esta configuração é ideal para gerar um campo uniforme ao longo do eixo do cilindro, garantindo que todos os núcleos dentro do solenoide recebam a mesma intensidade de pulso. Eletricamente, a bobina é parte de um circuito ressonante (LC) que deve ser precisamente sintonizado à frequência de Larmor dos núcleos em estudo (para o hidrogênio, por exemplo, cerca de 20-40 MHz nos campos magnéticos típicos desses equipamentos) (Bai, 2008; Simpson, 2012; Moraes; Colnago, 2022).

As formas mais comuns de magnetos se baseiam em placas magnéticas paralelas e cilindros Halbach, o último sendo um conjunto de magnetos orientados seguindo as matrizes de Halbach, que fornecem uma configuração onde o campo é concentrado em uma região interna ao cilindro e atenuado no exterior (figura 8 a, b, respectivamente). Placas paralelas são amplamente utilizadas em equipamentos de bancada, analisando amostras com volume reduzido, como grãos ou óleos, enquanto o cilindro de Halbach encontra utilidade em linhas de produção e análises de matrizes volumosas, como frutos inteiros ou garrafas com bebidas. Apesar do campo relativamente intenso produzido por magnetos permanentes, os materiais utilizados (ligas de NdCo e SmCo) são sensíveis a temperatura, sendo necessário manter uma temperatura constante (35 - 40 °C) para não afetar a homogeneidade do campo magnético (Zalesskiy et al., 2014; Moraes; Colnago, 2022).

Figura 8: Formatos de magneto a) em placas paralelas, b) cilindro de Halbach, c) em U (RMN-MOUSE), d) CUFF e e) well-logg.



Em experimentos onde as amostras precisam ser analisadas *in-situ*, como em plantas industriais ou medições em campo, os corpos de prova possuem volume grande ou estão em posições específicas (caule e outras estruturas vegetais), impossibilitando o uso de magnetos paralelos ou de cilindros de Halbach. Nesses casos, magnetos em U são uma alternativa. Com dois magnetos paralelos sobre uma base metálica que intensifica o campo magnético na extremidade oposta, esse formato possibilita análises da superfície de amostras com volume considerável, muito utilizado na indústria de materiais poliméricos e borracha. Como a análise realizada ocorre na superfície dos materiais a técnica também é referida como RMN unilateral ou como Explorador Universal Móvel de Superfície (do inglês, MOBILE Universal Surface Explorer - MOUSE®) (Mitchell et al., 2014).

Na situação em que o corpo de prova é uma estrutura vegetal, sendo um caule ou qualquer outra estrutura, é necessário haver um equipamento que possa ser montado e desmontado sem haver danos a planta. O design seguindo o conceito *cut-open, uniform e force free* ou CUFF (abre-fecha, campo uniforme e força de abertura minimizada, tradução literal) utiliza o conceito das matrizes de Halbach e possibilita a adequação do volume amostral dentro dos magnetos, se mostrando uma estratégia elegante para análises *in-situ* (Mitchell et al., 2014; Zalesskiy et al., 2014; Moraes; Colnago, 2022).

Outra ferramenta poderosa que emprega a técnica RMN-DT são instrumentos de perfilagem *Well-logging*, amplamente utilizados na indústria petrolífera para extrair

informações a respeito da qualidade dos poços em uma reserva de petróleo. Esses equipamentos utilizam campos na faixa de 50 mT com magnetos polarizados gerando uma região a frente do receptor conhecida como *sweet-spot*, possibilitando a determinação dos coeficientes de difusão, distribuição de poros e a composição do meio. Outra aplicação pode ser encontrada ao miniaturizar o equipamento, sendo útil na obtenção de informação do interior de tecidos, como veias e outras regiões menores, como incursões na próstata (Mitchell et al., 2014; Zalesskiy et al., 2014; Blümich, 2019).

2.2. Sequências de pulso

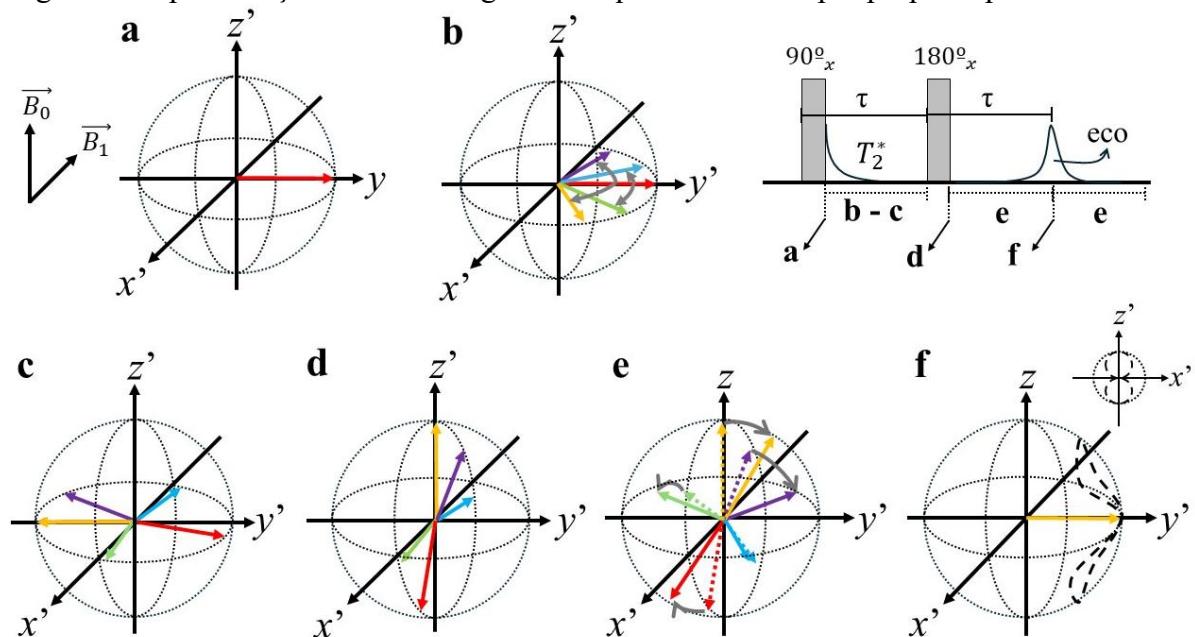
Para extrair as informações sobre os tempos de relaxação é possível realizar uma sequência de n intensos pulsos de radiofrequência (rf) de tempo t_p gerando momentaneamente um campo \vec{B}_1 (da ordem de μs) perpendicular a \vec{B}_0 . Essa perturbação nos momentos magnéticos altera a distribuição de Boltzmann, excitando a pequena população em excesso de N_α para o estado de maior energia β , sendo o retorno dos spins para o nível fundamental o sinal FID. As sequências podem ser simples, constituídas de um único pulso de rf ou sequências complexas envolvendo vários pulsos com tempo de duração diferentes (Moraes, 2016). O intuito desses pulsos de rf é realizar um torque nos momentos magnéticos dos spins no sentido de \vec{B}_1 e monitorar a evolução temporal no sinal de decaimento a partir das indutâncias geradas na sonda. Em razão da natureza rápida dos pulsos de rf o emissor não tem tempo suficiente para estabilizar em uma única frequência, possuindo uma distribuição de frequências emitidas na forma de uma normal, com a frequência referência centrada e um decaimento das frequências suave para as laterais. Esse pulso de faixas é suficiente para gerar uma excitação de todos os prótons do sistema de uma só vez (Hahn, 1950; Pavia et al., 2010; Silverstein; Webster; Kiemle, 2015).

Inicialmente, os equipamentos de RMN utilizavam magnetos eletromagnéticos que variavam o campo \vec{B}_0 em função da corrente aplicada e emissores que possuíam frequência de operação constante. Nesse caso, o campo varia dentro de uma e, quando um núcleo com ν_L entra em ressonância com a ν_0 do emissor ocorre a aquisição do sinal. É importante notar que com a variação do campo é possível observar a diferença entre núcleos a partir da blindagem das nuvens eletrônicas moleculares, sendo núcleos menos blindados mais propensos a sentir o campo do que núcleos mais blindados (Pavia et al., 2010; Blümich, 2019). A metodologia descrita é conhecida como experimentos de onda contínua (do inglês *continuous wave* - CW), e foram introduzidas a partir dos experimentos de Bloch, Purcell e seus respectivos colaboradores na década de 1940. Em razão da excitação individual de cada núcleo a partir do gradiente de

campo, medidas realizadas a partir de CW consomem muito tempo e são intrinsicamente pouco sensíveis. Outro problema vinha da não-homogeneidade do campo magnético e do pulso de rf, sendo muito complicado determinar T_2 em razão da dominância dos processos de relaxação de T_2^* (Bloch, 1946; Purcell; Torrey; Pound, 1946; Pavia et al., 2010).

Para superar as limitações dos primeiros experimentos de CW, Hahn utilizou uma sequência de pulsos de 90° no eixo transversal a \vec{B}_0 com o intuito de formar um eco de spin e eliminar a contribuição da não homogeneidade de campo. A técnica consiste na aplicação de um pulso de 90° acompanhado de uma relaxação T_2^* e, após um tempo τ outro pulso idêntico é aplicado no mesmo eixo (x') onde um eco é formado no tempo 2τ (figura 9). O eco gerado nessa configuração possuía uma defasagem de 90° e sua intensidade era independente da não homogeneidade de campo para diferentes tempos τ (Hahn, 1950a; Colnago; Andrade, 2017).

Figura 9: Representação fenomenológica da sequência eco de spin proposta por Hahn 1950.

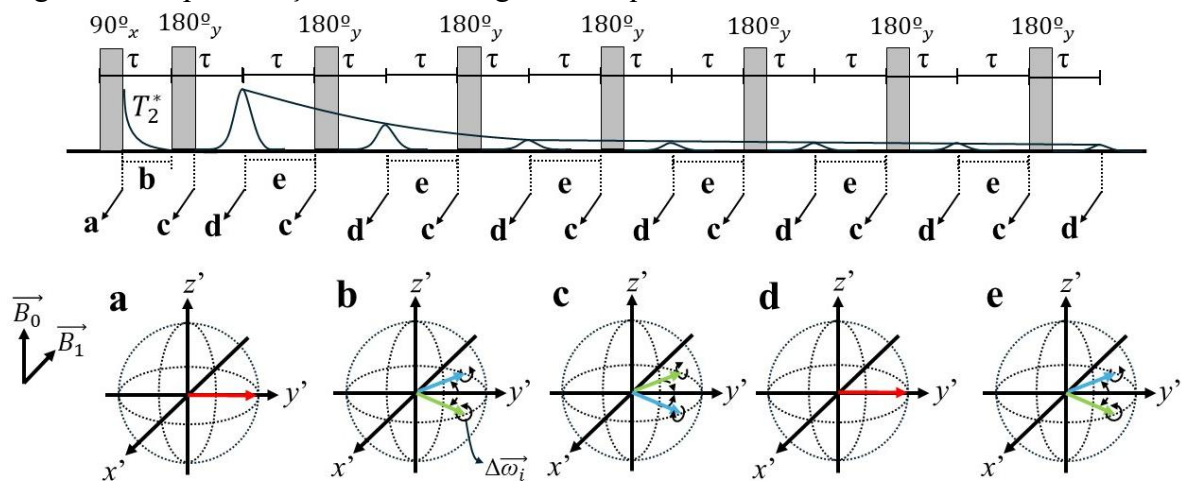


A partir do conceito do eco de spin, Carr e Purcell desenvolveram um método mais eficiente para medir o tempo de relaxação T_2 , trocando o segundo pulso de 90° por 180° . Em suas propostas originais eram descritos dois métodos, nomeados de A e B. O método A consistia na aplicação de uma única sequência dos dois pulsos ($90^\circ-\tau-180^\circ$) com diferentes tempos τ e, no método B é aplicado um primeiro pulso de 90° e após τ começa trem de pulsos de 180° espaçados por 2τ . Nessas condições a contribuição da não homogeneidade de campo se anula e o sinal de eco reflete apenas à relaxação transversal. Porém, este arranjo era extremamente sensível a erros na calibração dos pulsos. Se os pulsos de refocalização não fossem

perfeitamente de 180° , os pequenos erros de rotação se acumulariam a cada pulso do trem, fazendo com que a magnetização se desviasse progressivamente do plano transversal e levando a uma medição incorreta e artificialmente mais curta do T_2 (Carr; Purcell, 1954).

Meiboom e Gill propuseram uma modificação que evitasse os erros por falta de calibração dos pulsos de 180° . A proposta deles consistia em aplicar um trem de pulsos de 180° em um eixo 90° fora de fase com o pulso inicial, ou seja, realizar a inversão dos spins no eixo y ao invés do x (figura 10). Após o pulso de excitação, as isocromatas $\Delta\vec{\omega}_i$ começam a se distribuir isotropicamente sob o plano $x'y'$ por um tempo τ seguido por um trem de pulsos de 180° sob o eixo y' espaçados por 2τ . O trem de pulsos tem como objetivo refocalizar as isocromatas geradas na relaxação transversal, sendo formado um eco de magnitude proporcional a população das isocromatas $\Delta\vec{\omega}_i$. O efeito dessa mudança de fase é um mecanismo de autocorreção, o erro introduzido por um pulso de 180° imperfeito é quase que perfeitamente cancelado pelo erro do pulso seguinte. Essa correção de erros em tempo real tornou a sequência mais robusta e confiável e, hoje é amplamente conhecida como sequência CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), se consolidando como o método padrão para medições precisas de T_2 (Carr; Purcell, 1954; Meiboom; Gill, 1958; Colnago; Andrade, 2017).

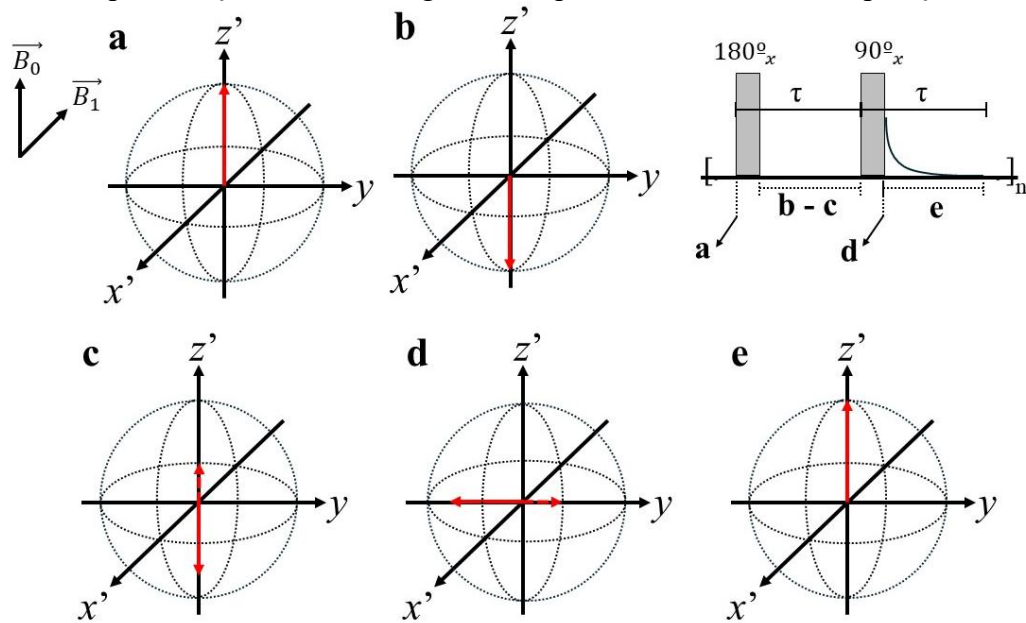
Figura 10: Representação fenomenológica da sequência CPMG.



A determinação da constante T_1 é majoritariamente obtida através da sequência de inversão recuperação (IR). Essa sequência recebe esse nome pois no primeiro pulso há uma inversão da população de spins e o segundo pulso recupera a magnetização em \vec{M}_0 depois de um tempo maior que T_1 . O método consiste em inverter a magnetização na direção de $-z$ com um pulso de 180° , onde o sistema relaxa retornando ao equilíbrio durante um tempo τ , seguido de um outro pulso de 90° e um tempo de recuperação do sistema, sendo esse procedimento

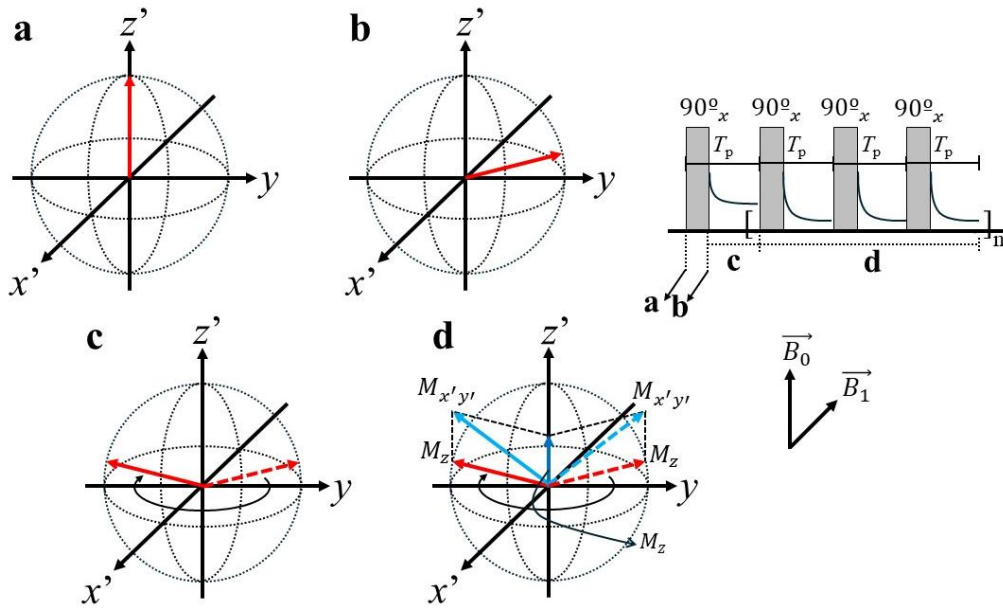
realizado n vezes até a estabilização do sinal coletado. Para situações em que $\tau \gg T_1$, a magnetização volta ao estado de equilíbrio completamente e, inversamente, situações em que $\tau \ll T_1$ a magnetização está distribuída sob o eixo z . Embora a técnica de IR seja adequada para a determinação de T_1 , essas medidas raramente são utilizadas em análises em razão dos longos tempos de experimentos. Isso ocorre pois, para que 99% dos spins retornem a magnetização \overline{M}_0 é necessário que $\tau \sim 5T_1$, caso essa condição não seja atendida o sinal obtido é atenuado devido a não recuperação total do sistema (Fukushima; Roeder, 2018; Moraes; Colnago, 2022).

Figura 11: Representação fenomenológica da sequência de inversão recuperação.



A sequência de precessão livre por onda contínua (do inglês *Continuous Wave Free Precession*, CWFP) é um regime especial da precessão livre no estado estacionário. Nessa sequência é possível determinar de forma rápida a constante T_1 , sendo utilizado um trem de pulsos de 90° com uma frequência de precessão ψ . Após n pulsos é gerado uma magnetização sob o eixo z' (M_z) devido a magnetização dos spins no plano $x'y'$ ($M_{x'y'}$), sendo a magnetização do estado estacionário (M_{EE}) a decomposição dos dois vetores (figura 12). Os parâmetros avaliados nessa sequência são a magnitude M_z , a magnitude M_{EE} e a mudança do sinal ocasionada pela transição entre M_0 e M_{EE} (T^*). Diferente dos métodos que esperam o retorno ao equilíbrio térmico, a CWFP leva o sistema de spins a um estado de equilíbrio estacionário, onde se o tempo de repetição de pulsos (T_p) é da ordem (Moraes; Monaretto; Colnago, 2016).

Figura 12: Representação fenomenológica da sequência de CWFP.



O método utilizando a CWFP consiste em duas etapas. A primeira etapa envolve a determinação da magnitude do sinal associado ao estado estacionário em função do ângulo de inclinação (α) ótimo do pulso, que depende da razão T_1/T_2 da amostra. Quando alcançado o ângulo α o sinal obtido do experimento é máximo. Em seguida o ângulo α é utilizado para determinar o tempo até ser alcançado o estado estacionário ($T_{\text{ótimo}}$), analisando a evolução do sinal até atingir esse estado estacionário a partir da relação $T_1 + T_2$. A determinação simultânea de T_1 e T_2 é uma das aplicações mais avançadas da CWFP, realizada através da análise completa dessa evolução: a fase transiente é predominantemente governada por T_1 , enquanto a amplitude final no estado estacionário é uma função matemática de ambos, T_1 e T_2 . Ao ajustar o sinal experimental completo (transiente e estacionário) às equações teóricas de Bloch, é possível extrair ambas as constantes de relaxação de forma rápida e precisa, diferente das metodologias descritas anteriormente (Venâncio et al., 2005).

2.3. Aplicação em matrizes vegetais

2.3.1. Análise de óleos e gorduras

A produção de óleos e gorduras comestíveis envolve uma ampla variedade de matérias-primas, como sementes, nozes e frutos. O processo industrial inicia-se com a colheita do material vegetal, seguida pelas etapas de separação, cozimento e prensagem, visando à extração do óleo, composto majoritariamente por triglicerídeos. Ao longo dessas etapas, a indústria monitora rigorosamente o teor de óleo presente nas matérias-primas, o rendimento da extração

e as perdas associadas, realizando ajustes operacionais com o objetivo de maximizar a eficiência do processo. A produção global de óleos vegetais atinge aproximadamente 204 milhões de toneladas por ano, com o Brasil ocupando a 7ª posição entre os maiores produtores mundiais. Entre as principais fontes de óleos se destacam a palma, soja, colza (*rapeseed*) e girassol, sendo o óleo de palma o mais produzido (Santos et al., 2022).

Convencionalmente, as principais técnicas empregadas no controle de qualidade de óleos vegetais incluem a cromatografia gasosa (CG), a espectroscopia no infravermelho (IV) e a determinação do teor oleico por meio de extração com *Soxhlet*. Embora amplamente utilizadas, essas metodologias apresentam limitações significativas, como a necessidade de preparo prévio das amostras, elevado tempo de análise (variando de 1 a 4 horas), uso intensivo de solventes orgânicos e consequente geração de resíduos químicos. Em contraste, a Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) oferece vantagens substanciais, permitindo análises rápidas (de segundos a poucos minutos), com mínima ou nenhuma preparação da amostra, aplicação direta em materiais intactos ou processados, e sem produção de resíduos, o que a torna uma alternativa promissora e sustentável para aplicações em controle de qualidade (Moraes et al., 2025; Remiro et al., 2024).

Essas matrizes são compostas por água, proteínas, cinzas e óleos, sendo, em alguns casos, necessário realizar a secagem das amostras para obter até 10% de umidade, atenuando o sinal de relaxação proveniente dos hidrogênios da água, sendo observado apenas os spins de interesse. O conteúdo oleico analisado é formado principalmente por triacilgliceróis (triglicerídeos), que são ésteres derivados do glicerol e três ácidos graxos, com cadeias variando entre 16 e 26 grupos CH_x , finalizadas por grupos carboxílicos e alquílicos. Esses ácidos graxos podem ser saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados, e ocorrem tanto na forma de triacilgliceróis quanto como ácidos graxos livres. Dentre os mais comuns destacam-se o ácido palmítico (saturado), o ácido oleico (monoinsaturado) e o ácido linoleico (poli-insaturado, com duas insaturações), que desempenham papel fundamental na caracterização dos óleos vegetais (Dos Santos et al., 2022).

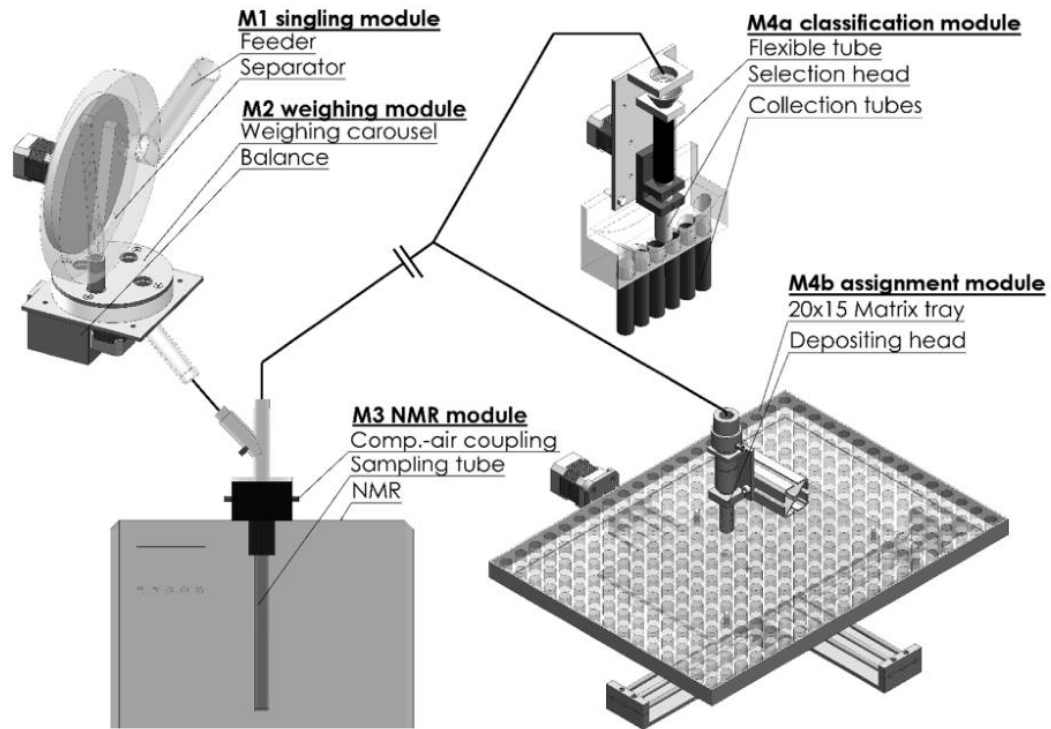
A RMN-DT é baseada na análise dos tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio presentes nas moléculas da amostra, especialmente em compostos lipídicos. Os principais parâmetros obtidos são os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2), que refletem a maneira como os spins nucleares retornam ao equilíbrio após a aplicação de pulsos de radiofrequência. Esses tempos de relaxação são sensíveis à movimentação das moléculas: em sistemas mais rígidos ou viscosos, como óleos com maior teor de ácidos graxos saturados, os

valores de T_2 tendem a ser mais curtos; já em sistemas com maior fluidez, típicos de óleos ricos em ácidos graxos insaturados, os tempos de relaxação são mais longos. Assim, essa técnica permite inferir características estruturais e funcionais dos lipídios com base em sua dinâmica molecular, possibilitando a distinção entre diferentes perfis de ácidos graxos e o monitoramento da composição oleica de forma não destrutiva (Rudszuck et al., 2019).

A determinação precisa dos teores de óleo e umidade em sementes oleaginosas, é um procedimento analítico fundamental para a cadeia do agronegócio e da indústria de alimentos. Estes parâmetros são cruciais pois definem diretamente o valor comercial da matéria-prima, influenciam a eficiência do processo de extração de óleo e determinam a estabilidade do grão durante o armazenamento, uma vez que alta umidade favorece a degradação por fungos e reações de hidrólise. Tradicionalmente, a análise envolve métodos de referência como a secagem em estufa e a extração por solvente (*Soxhlet*) do óleo. Apesar de sua precisão, os resultados são extremamente dependentes da capacidade dos analistas, além disso são processos lentos, destrutivos e que demandam o uso de reagentes químicos (Ribeiro et al., 2021).

Essa capacidade de análise rápida e não destrutiva tem impulsionado significativamente os programas de melhoramento genético de plantas. Especificamente no desenvolvimento de variedades com alto teor de ácido oleico (*high oleic*), a RMN-DT se tornou uma metodologia crucial. Tradicionalmente, a determinação do perfil de ácidos graxos exigia métodos cromatográficos complexos, lentos e caros. Com a utilização desta técnica é possível analisar uma única semente intacta para determinar seu teor total de óleo e, em seguida, utilizar essa mesma semente para o plantio e propagação (figura 13). Embora a técnica não diferencie diretamente os tipos de ácidos graxos, ela é usada como uma etapa de triagem de baixo custo, isso é, ao selecionar rapidamente as sementes com o maior teor de óleo, os pesquisadores podem focar as análises cromatográficas mais caras apenas no subconjunto mais promissor. Essa abordagem acelera drasticamente o ciclo de seleção, otimizando o desenvolvimento de cultivares mais produtivos e com perfis de óleo de maior valor agregado, que são demandados pela indústria alimentícia por sua maior estabilidade oxidativa e benefícios à saúde (Melchinger et al., 2017; Moraes et al., 2025).

Figura 13: Representação esquemática da automação da RMN-DT na análise individual de sementes. O equipamento é dividido em quatro módulos, onde M1 e M2 são responsáveis por selecionar as sementes do conjunto de forma individual e pesar cada uma, respectivamente, M3 é responsável por realizar a análise de RMN e M4 *a* e *b* a seleção das sementes em containers e bandejas matriz. Retirado de Melchinger et al., 2017.



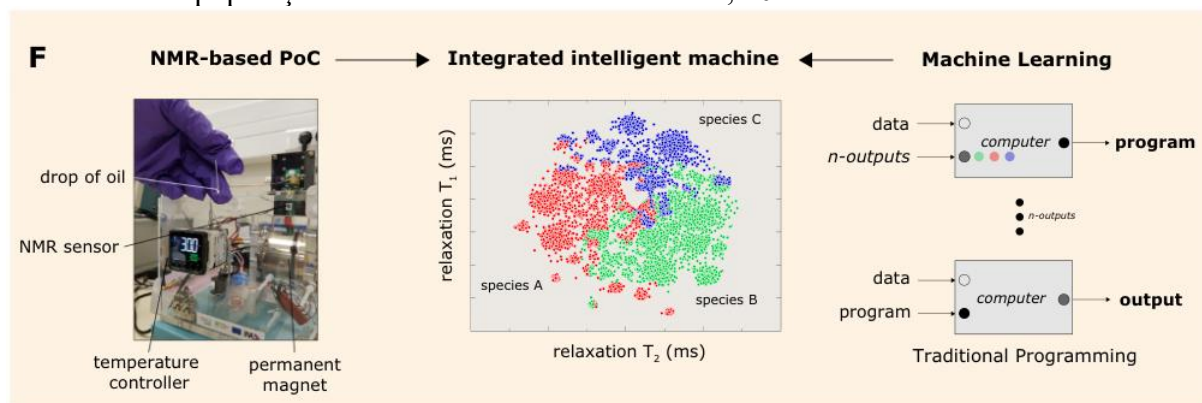
Óleos finos, como o azeite de oliva extravirgem, são alvos frequentes de adulteração devido ao seu alto valor agregado. A adulteração mais comum se dá pela adição de óleos vegetais de menor valor (soja, girassol, colza) ao azeite. A RMN-DT é empregada não pela identificação química direta do adulterante, mas sim pela detecção das alterações que a fraude provoca nas propriedades físico-químicas do produto. Cada óleo puro possui uma composição única de triglicerídeos, o que lhe confere um perfil característico e, conseqüentemente, tempos de relaxação distintos. A adição de um óleo estranho, mesmo em pequenas quantidades, altera a composição geral, a viscosidade e o empacotamento molecular da mistura, gerando um perfil de relaxação diferente do padrão (Santos et al., 2016).

Na prática, a metodologia funciona através da criação de uma "assinatura digital" (*fingerprint*) do sinal de RMN para um conjunto de amostras autênticas. Utilizando ferramentas de quimiometria e aprendizado de máquina, é possível utilizar ou criar modelos que comparam em segundos o perfil de uma nova amostra com o banco de dados previamente construído. Por sua extrema rapidez, ausência de preparo de amostra e natureza não destrutiva, a RMN-DT associada a essas ferramentas se torna uma solução ideal para a triagem (*screening*) em larga

escala, permitindo que indústrias e agências reguladoras inspecionem um grande volume de lotes em pontos de recebimento, linhas de produção e no varejo, agindo como uma poderosa barreira contra a fraude econômica no mercado de óleos de alto valor (Santos et al., 2016; Dos Santos et al., 2022).

Em um exemplo prático dessa abordagem, Santos e colaboradores (2022) utilizaram um equipamento de bancada com $\vec{B}_0 = 0,5$ T e frequência de operação de 21,76 MHz para diferenciar azeites de oliva extravirgem de produtos adulterados. No estudo, os tempos de relaxação T_1 e T_2 foram adquiridos utilizando as sequências de pulsos de IR e CPMG, respectivamente. Em vez de recorrer a tratamentos de dados mais complexos como a transformada inversa de Laplace (ILT), os autores utilizaram diretamente as constantes de relaxação para gerar pseudo-mapas de correlação bidimensional. Esses mapas foram processados por diversos algoritmos de aprendizado de máquina para treinar modelos capazes de classificar as amostras de acordo com as características do azeite e sua origem, sendo o modelo k vizinhos mais próximos (kNN) o mais preciso para as duas classificações em dados de RMN-DT (figura 14) (Dos Santos et al., 2022).

Figura 14: Representação esquemática da RMN-DT integrada com modelos de aprendizado de máquina. A esquerda é apresentado o equipamento utilizado no estudo, a direita o conceito de aprendizado de máquina, onde um programa recebe dados e gera uma resposta e ao meio um exemplo da aplicação do modelo kNN utilizando as constantes T_1 e T_2 para classificar três diferentes populações. Retirado de Dos Santos et al., 2022.

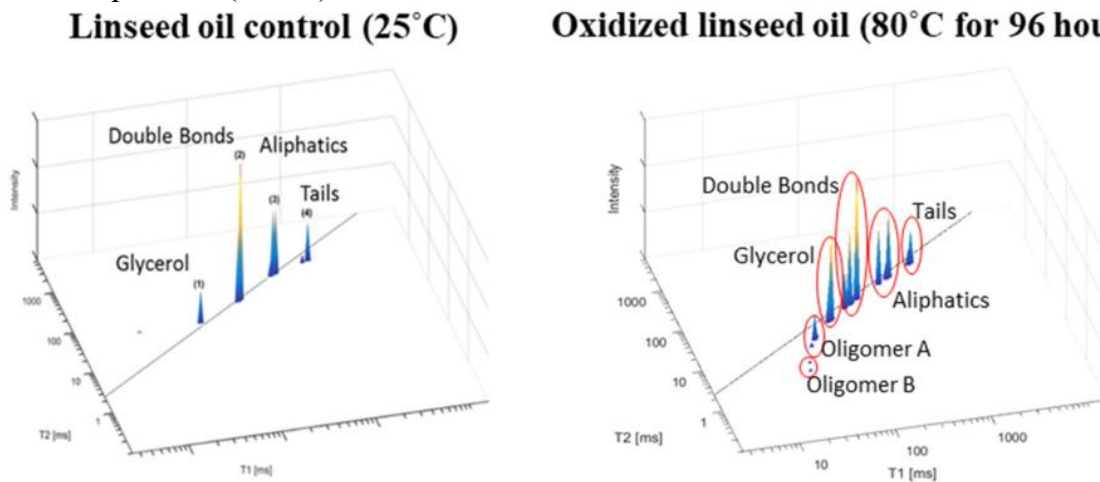


A avaliação do grau de oxidação é um pilar no controle de qualidade de óleos, sendo essencial para determinar a vida de prateleira e garantir a segurança do consumidor. Métodos químicos de referência, como o índice de peróxidos, o valor p-anisidina e a oxidação total são demorados, destrutivos e requerem solventes. Por outro lado, técnicas avançadas como a cromatografia de alta performance com separação por exclusão de tamanho (HPSEC) e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) oferecem alta precisão,

mas são igualmente complexas, dispendiosas e pouco práticas para análises de rotina (Osheter; Linder; Wiesman, 2022).

Com a oxidação dos ácidos graxos começam a ocorrer reações de polimerização e a formação de compostos secundários, como aldeídos e cetonas. As reações ocorrem principalmente em ácidos graxos poliinsaturados, devido à alta energia associada as ligações π das insaturações e a presença de oxigênio molecular, luz e temperaturas altas no ambiente. Essa mudança resulta em uma alteração da mobilidade dos prótons na amostra que é refletido na redução dos tempos de relaxação, principalmente no tempo de relaxação transversal (figura 15). Portanto, um valor de T_2 mais curto está correlacionado a um estado oxidativo mais avançado. Ao estabelecer uma calibração entre os valores de T_1 e T_2 e os índices químicos de referência é possível monitorar a estabilidade oxidativa de óleos em tempo real, otimizar o uso de antioxidantes e garantir a qualidade do produto final de forma ágil e sustentável (Osheter; Linder; Wiesman, 2022; Zhuang et al., 2022).

Figura 15: Mapas de correlação T_1 - T_2 de sementes de linho armazenadas a 25 °C (esquerda) e a 80 °C por 96 h (direita). Retirado de Osheter; Linder; Wiesman, 2022.



Um exemplo dessa aplicação é apresentado por Resende e colaboradores (2020) que demonstraram essa correlação ao estudar o envelhecimento oxidativo do óleo de linhaça. No estudo, um equipamento de bancada operando a 23,4 MHz foi utilizado para obter os dados de relaxação transversal T_2 por meio da sequência CPMG. O tratamento dos dados foi realizado aplicando-se a ILT aos sinais de decaimento para reconstruir a distribuição dos tempos de relaxação e gerar. Os resultados mostraram que, em temperaturas elevadas (acima de 60 °C) onde ocorria a polimerização, a mobilidade dos segmentos da cauda dos ácidos graxos diminuía

drasticamente, refletida em uma queda contínua dos valores de T_2 até a formação de um gel polimérico viscoso (Resende; Linder; Wiesman, 2020).

A produção de biodiesel se baseia em duas etapas cruciais: a extração de óleos de diversas fontes de biomassa, e. g., grãos, resíduos ou óleo de cozinha usado (em menor quantidade) e sua subsequente conversão química. Nesta segunda fase, o óleo é transformado por transesterificação em ésteres metílicos ou etílicos, que constituem o biocombustível. A viabilidade de todo o processo está diretamente atrelada ao controle de qualidade. Desde a pureza da matéria-prima até a eficiência da conversão, cada variável deve ser precisamente monitorada para garantir que o produto seja puro e atenda às especificações técnicas. Este controle rigoroso é essencial para evitar subprodutos indesejados e assegurar que o biodiesel tenha o desempenho e a conformidade regulatória necessários para seu uso comercial seguro e eficiente (Maitra; Long; Singh, 2022).

Um dos maiores desafios do setor de óleos e biocombustíveis é a implementação de um controle de qualidade que integre todas as etapas da cadeia: desde a matéria-prima, passando pela eficiência do processo, até o produto. Esse controle se torna ainda mais complexo com a diversificação das fontes de triglicerídeos. Além das sementes oleaginosas tradicionais, cultivares de cana-de-açúcar geneticamente modificada para acumular óleo em suas folhas e caules apresentam um novo desafio no tocante o tratamento dos dados. Para caracterizar matérias-primas tão diversas e monitorar sua transformação são necessárias ferramentas analíticas sofisticadas. Nesse sentido, técnicas avançadas como a ressonância multidimensional são empregadas para gerar os perfis de ácidos graxos, sendo a correlação T_1 - T_2 responsável pelas informações. A combinação dessas inovações é o que viabiliza o controle integrado e robusto que o setor demanda (Colnago et al., 2021; Maitra; Long; Singh, 2022).

O conteúdo de gordura sólida (CGS, do inglês *Solid Fat Content*, SFC) é um parâmetro fundamental que rege as propriedades reológicas, a estabilidade e o perfil de fusão de produtos alimentícios como margarinas, manteigas e chocolates. Para sua quantificação, a RMN-DT estabeleceu-se como o método padrão-ouro, sendo referenciada em diversas normas internacionais e amplamente adotada em rotinas laboratoriais. A técnica se baseia na diferença da mobilidade molecular entre os lipídios nos estados sólido e líquido. Os prótons na matriz sólida e rígida possuem um tempo de relaxação transversal muito curto (microsegundos), resultando em um sinal que decai quase que imediatamente. Em contrapartida, os prótons na fração líquida, mais móveis, apresentam uma relaxação consideravelmente mais longa (milissegundos). Essa diferença permite que o percentual de gordura sólida seja determinado

de forma precisa pela relação entre a amplitude do sinal da fase líquida e a amplitude do sinal total da amostra (Linke et al., 2018; Resende et al., 2021).

O teor de gordura sólida dita diretamente suas propriedades sensoriais, especialmente o perfil de fusão e a sensação na boca, que são cruciais para a aceitação pelo consumidor. A complexidade em controlar este parâmetro reside no fato de que o comportamento de cristalização dos lipídios muda entre sistemas contínuos (bulk) e sistemas emulsionados. Em emulsões, o confinamento da gordura em pequenas gotículas isoladas inibe a nucleação, exigindo um super-resfriamento (resfriamento abaixo da temperatura de fusão) muito maior para que a cristalização ocorra. Como resultado, gotículas menores tendem a permanecer no estado líquido por mais tempo, alterando o perfil organoléptico de todo o produto. Enquanto técnicas como DSC medem o fluxo de calor associado às transições de fase e o XRD identifica a estrutura polimórfica, a RMN-DT quantifica diretamente a massa de gordura que de fato se solidificou a uma dada temperatura, de forma rápida e não destrutiva, permitindo monitorar com precisão o impacto do tamanho das gotículas na cristalização. (Linke et al., 2018; Lee et al., 2021).

2.3.2. Análise de frutos

A fruticultura representa um dos setores mais relevantes da agricultura global, movimentando uma produção de centenas de milhões de toneladas anualmente para atender a uma crescente demanda por alimentos saudáveis e produtos processados. Neste cenário, o Brasil se destaca como uma potência, consolidando-se como o terceiro maior produtor mundial de frutas, atrás apenas da China e da Índia. A produção de frutas no Brasil é cerca de 45 milhões toneladas por ano, necessitando uma complexa cadeia produtiva nacional que se inicia no campo e, após a colheita e o beneficiamento, direciona os frutos para diferentes mercados, que possuem exigências diferentes (“Frutas e hortaliças - Portal Embrapa”, [S.d.]).

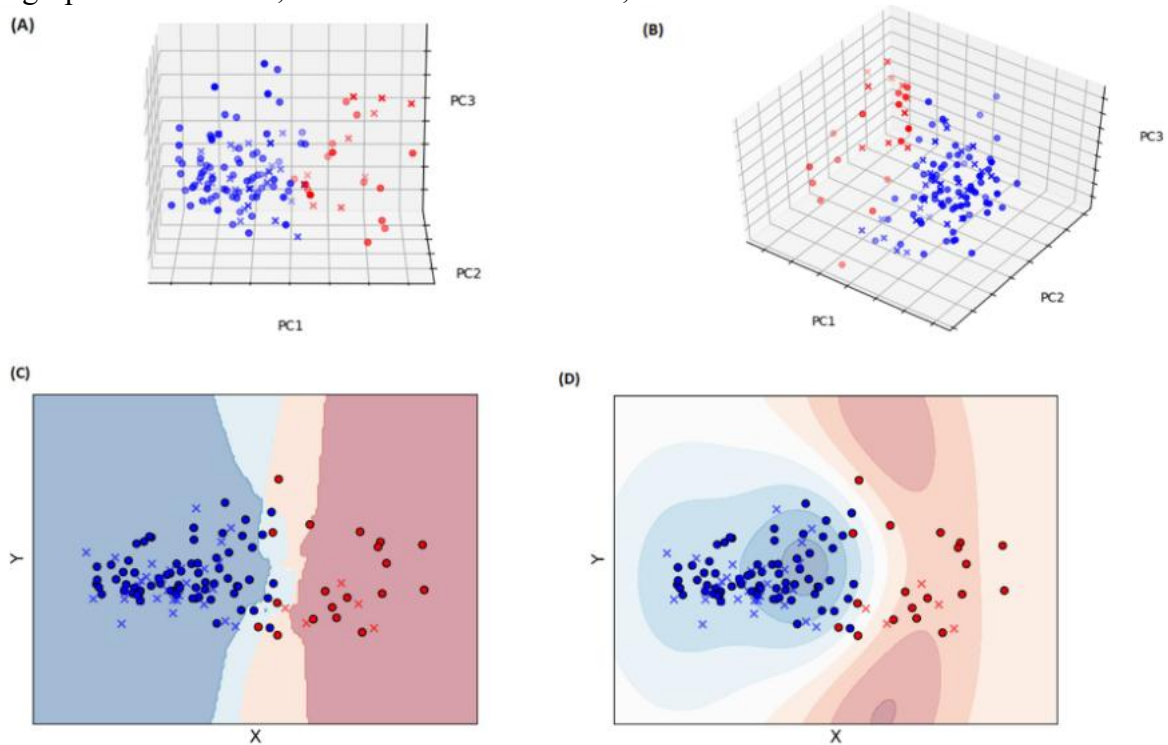
O destino para o consumidor final é caracterizado por frutos com alta uniformidade visual, apresentando intensa cor e ausência de qualquer dano. Para garantir maior vida de prateleira, esses frutos são frequentemente colhidos em um estágio de maturação fisiológica, ainda firmes, permitindo que o amadurecimento completo ocorra após a compra. Para a indústria de processamento o foco está na determinação do perfil físico-químico da matéria prima, frutos com alto teor de sólidos solúveis (°Brix), acidez ideal e cor intensa são priorizados, a aparência externa e pequenos defeitos na casca são tolerados. Nesse caso o setor prioriza frutos em ponto de maturação avançado para maximizar o rendimento (Flores et al., 2016).

Os métodos analíticos convencionais empregados pela indústria incluem a refratometria para °Brix, a titulação para acidez total, e métodos gravimétricos ou por extração para umidade e óleo. A principal desvantagem dessas técnicas é que são, em sua maioria, lentas, destrutivas e pouco representativas, pois analisam apenas pequenas porções da amostra. Nesse contexto, a ressonância no domínio do tempo apresenta vantagens, permitindo a determinação simultânea, rápida (em segundos) e representativa, podendo ser analisado o fruto inteiro (Pereira et al., 2013; Bizzani et al., 2020).

Embora a técnica não meça o °Brix diretamente, o sinal de relaxação da RMN é sensível às alterações na mobilidade da água causadas pelos açúcares dissolvidos. Com o amadurecimento do fruto, o teor de sólidos solúveis aumenta, o que restringe o movimento das moléculas de água, essa restrição é observada como uma redução no tempo de relaxação transversal (T_2). Ao utilizar o sinal de relaxação completo em conjunto com métodos quimiométricos, é possível criar modelos de calibração precisos para determinar o grau de maturação do fruto, o que representa um grande aliado para produtores e para a indústria de processamento (Bizzani et al., 2017; Borba et al., 2021).

Nesse contexto, Borba e colaboradores (2021) aplicaram métodos de classificação para avaliar a qualidade de tomates em relação ao conteúdo de sólidos solúveis e defeitos, utilizando um equipamento de 0,23 T (9 MHz para ^1H) e a sequência CPMG para obter os tempos de relaxação T_2 . Para a análise dos dados, os sinais de decaimento de cada tomate foram transformados por ILT e utilizados para treinar diferentes métodos computacionais de classificação, como modelagem independente suave por analogias de classes (SIMCA), análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), máquina de vetores de suporte (SVM) e kNN. Foram analisadas duas classes de tomates, verde e vermelho, se diferenciando em razão dos tempos de relaxação serem menores em frutos mais maduros e, portanto, uma maior rigidez da água no sistema. Os modelos foram capazes de atingir acurácia de 100% utilizando SVM e kNN na classificação de sólidos solúveis (figura 16) e 90% com PLS-DA na classificação de defeitos (Borba et al., 2021).

Figura 16: Projeções dos sinais da CPMG para conteúdo de sólidos solúveis para a) SIMCA, b) PLS-DA e as fronteiras de decisão dos modelos de c) SVM e d) kNN. Círculos são os dados de treinamento e x os dados de teste. Cor vermelha representa grupo com $^{\circ}\text{Brix} \leq 4,5$ e azul o grupo com $^{\circ}\text{Brix} > 4,5$. Retirado de Borba et al., 2021.



A adulteração de sucos naturais representa um problema recorrente na indústria de alimentos, onde sucos de alto valor agregado são diluídos com sucos de frutas mais baratas e de características sensoriais discretas. Devido ao seu baixo custo de produção, alta disponibilidade, cor clara e sabor neutro, o suco de maçã funciona como um diluidor quase universal, capaz de diluir sucos mais caros sem ser facilmente percebido pelo paladar do consumidor. De forma análoga, especialmente no contexto brasileiro, o suco de caju é frequentemente utilizado como adulterante, sendo o caju-fruto um subproduto de baixo custo da castanha-de-caju, seu suco se torna uma opção barata para diluir outros sucos tropicais (Miaw et al., 2020; Cavdaroglu et al., 2025).

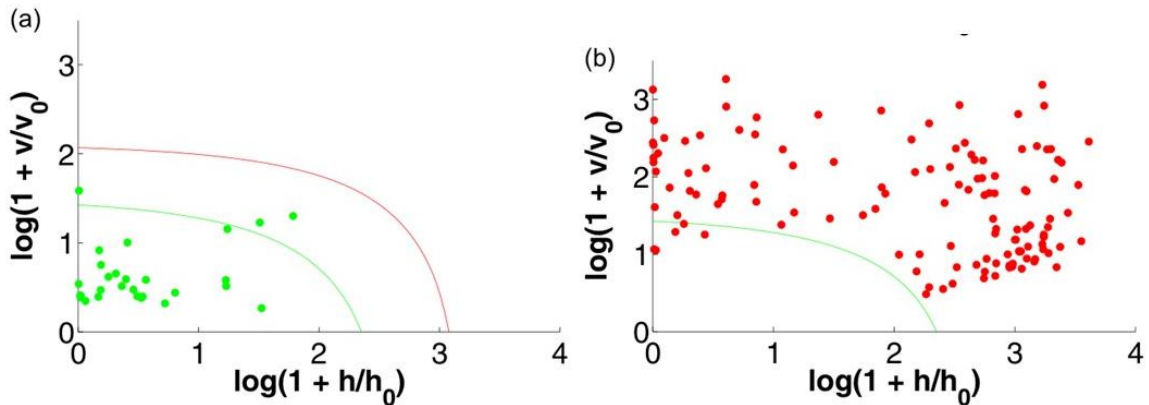
A utilização de técnicas espectroscópicas na identificação de adulterações é vantajosa pois possibilita analisar uma grande variedade de matrizes de forma simples e rápida. Qualquer alteração na composição do suco é refletida no tempo de relaxação dos prótons da água. Se for adicionada água a formulação o sistema fica mais móvel, diluindo os açúcares consequentemente aumentando a mobilidade geral. De forma contrária, com a adição de açúcares as moléculas de águas vão estar mais associadas aos polissacarídeos restringindo o

movimento. Essas mudanças causadas pela adulteração provocam uma mudança mensurável no perfil de relaxação da amostra (Miaw et al., 2020).

Para transformar em uma confirmação ou não de adulteração, a RMN-DT é aliada a ferramentas de quimiometria e/ou aprendizado de máquina. Primeiramente, um banco de dados é construído com os sinais de RMN de coleção de amostras autênticas, estabelecendo um perfil padrão do sistema. Em seguida, modelos estatísticos, como a análise de componentes principais (PCA), a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), redes neurais e máquinas de vetores de suporte são treinados para reconhecer esse padrão. Ao analisar uma nova amostra, o sistema compara seu o sinal padrão com o novo sinal. Se a amostra apresentar um perfil diferente do observado em sucos autênticos é sinalizado uma provável adulteração (Miaw et al., 2020; Cavdaroglu et al., 2025).

Miaw e colaboradores (2020) aplicaram duas diferentes abordagens de classificação para detectar a adulteração de néctares de uva com sucos de maçã e caju. Os pesquisadores utilizaram os dados de relaxação transversal obtidos com o equipamento operando a 15 MHz através da sequência CPMG. As abordagens empregadas se baseavam em classe única (não adulterado) ou multiclasse (não adulterado, adulterado com maçã e caju) e, modelos quimiométricos como SIMCA, PLS de uma classe (OCPLS) e SIMCA orientado a dados (DD-SIMCA) foram construídos utilizando apenas as amostras de néctar de uva autêntico para definir o perfil padrão. Ao testar os modelos com amostras adulteradas, os métodos demonstraram ser altamente eficazes, alcançando taxas de eficiência superiores a 93% quando utilizado DD-SIMCA e SIMCA (figura 17) (Miaw et al., 2020).

Figura 17: Gráfico de aceitação do modelo DD-SIMCA para os dados de a) treinamentos e b) teste. h_i e v_i são a distância de score e a distância ortogonal dos valores para cada amostra $i = 1, \dots, I$. Os pontos verdes são os dados de treinamento com amostras não adulteradas e os pontos vermelhos são os dados de teste com amostras adulteradas. Retirado de Miaw et al., 2020.



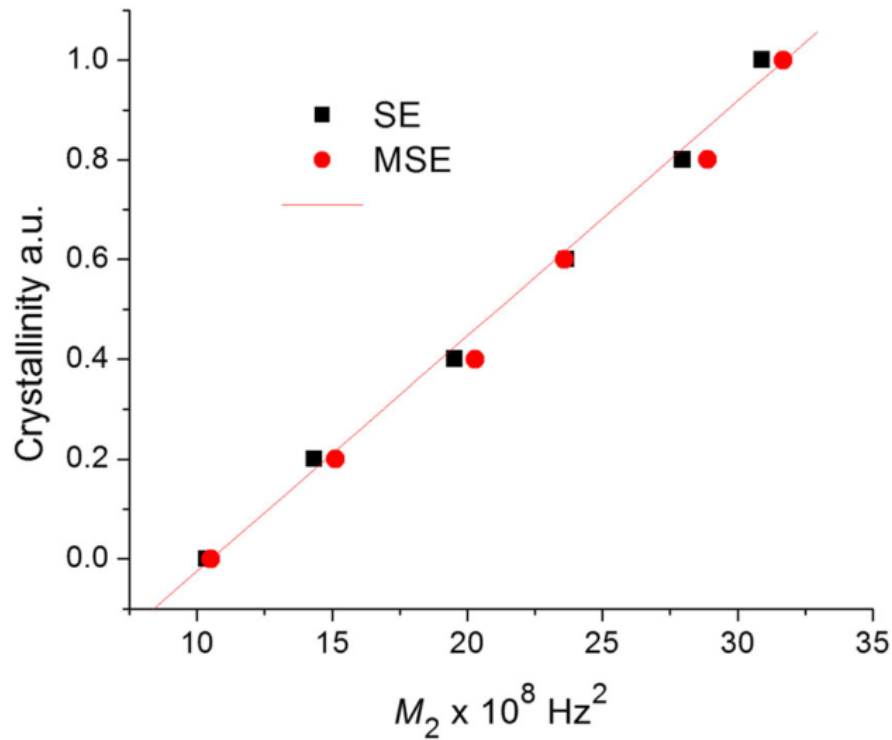
O controle da cristalinidade do açúcar é um parâmetro fundamental nas indústrias alimentícia e farmacêutica, ditando desde as propriedades sensoriais de um alimento até a biodisponibilidade de um fármaco. A ressonância explora a distinção física entre as fases das cadeias de polissacarídeos, havendo uma alta mobilidade molecular da fase amorfa ou dissolvida e um ambiente confinado e restrito na estrutura cristalina. Essa diferença afeta os sinais gerando tempos de relaxação T_2 mais longos para a fase móvel e mais curtos para a fase rígida. A quantificação é então realizada medindo a fração da intensidade do sinal pertencente à população rígida em relação ao sinal total (Grunin et al., 2019).

À medida que o açúcar passa do estado amorfo ou de uma solução supersaturada para o estado cristalino, a técnica detecta uma diminuição progressiva na intensidade do sinal correspondente à fase móvel (com T_2 longo) e um aumento simultâneo na intensidade do sinal da fase rígida (com T_2 curto). Utilizando sequências de pulsos específicas é possível calcular a proporção entre os componentes móvel e rígido em qualquer momento através da atividade de água ou dos açúcares. Isso permite a quantificação direta do grau de cristalinidade e o acompanhamento da cinética da cristalização, fornecendo dados cruciais sobre a velocidade e a extensão do processo sob diferentes condições de temperatura, umidade ou formulação (Grunin et al., 2019; Berk; Grunin; Oztop, 2021).

Ilustrando o potencial da técnica nesse ramo, Grunin e colaboradores (2019) determinaram a cristalinidade de diferentes açúcares em pó. No estudo, um equipamento de RMN de Domínio do Tempo de 20,34 MHz foi utilizado para adquirir sinais com as sequências

de eco sólido (SE) e eco sanduíche mágico (MSE), que foram empregadas para superar o problema do tempo morto do equipamento e garantir a correta detecção da fração sólida. A análise dos dados se destacou por uma abordagem inovadora, em vez de realizar o ajuste com modelos paramétricos do sinal no domínio do tempo, o método consistiu em aplicar uma transformada rápida de Fourier (FFT) ao sinal SE. A partir do espectro no domínio da frequência, o parâmetro segundo momento (M_2) é calculado por integração direta e, esse valor é correlacionado ao grau de cristalinidade através de uma curva de calibração construída com misturas de sacarose amorfa e cristalina (20%, 40%, 60% e 80% m/m) (figura 18) (Grunin et al., 2019).

Figura 18: Curva de calibração de cristalinidade de sacarose em uma mistura em função do parâmetro M_2 obtido das sequências de SE e MSE. Retirado de Grunin et al., 2019.



2.3.3. Madeira

A madeira é um material biológico complexo, poroso e anisotrópico, cuja estrutura fundamental é formada pelo arranjo das células vegetais lignocelulósicas. Sua composição é predominantemente uma matriz polimérica, consistindo em três biopolímeros principais: a celulose, que forma fibrilas cristalinas e confere resistência mecânica; as hemiceluloses, polissacarídeos amorfos e altamente ramificados; e a lignina, um polímero aromático amorfo e hidrofóbico, conferindo rigidez e durabilidade à estrutura. Devido à abundância de grupos

hidroxila (-OH) nas cadeias de celulose e, principalmente, de hemicelulose, a madeira é um material inerentemente higroscópico, com uma forte afinidade pela água. Essa interação é fundamental para todas as propriedades físicas e mecânicas da madeira, influenciando desde sua estabilidade dimensional até sua resistência a processos de biodegradação (Li; Ma, 2021).

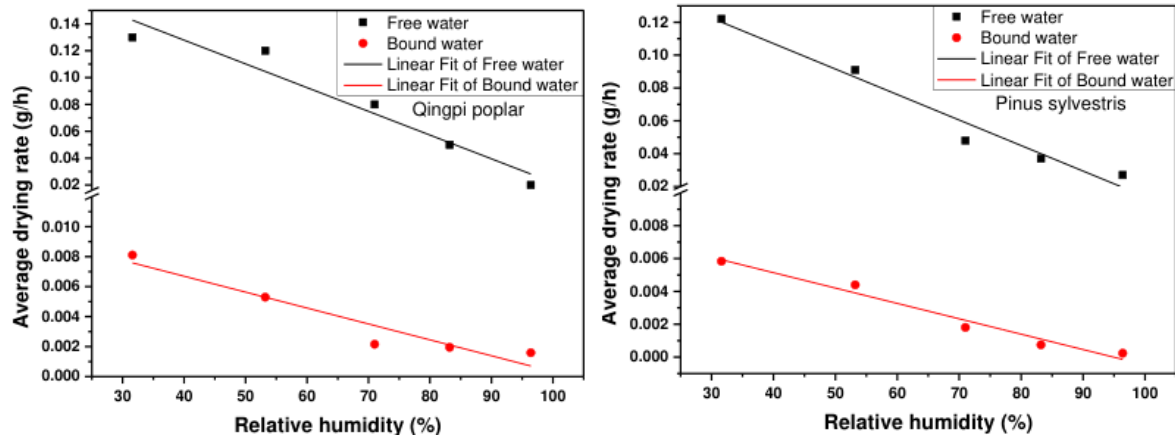
A água dentro da estrutura da madeira verde não existe em um contínuo, mas sim em diferentes compartimentos, cada um com um grau distinto de interação com a estrutura. A água é encontrada em dois ambientes distintos dentro das células. O primeiro ambiente é a água associada, que consiste em moléculas de água adsorvidas diretamente nas paredes celulares por meio de ligações de hidrogênio. Em razão da alta energia associada a essas interações, moléculas de água estão em uma situação de alta restrição de mobilidade, resultando em um tempo de relaxação transversal muito curto (~ 10 ms). O segundo ambiente envolve a água em espaços de diferentes tamanhos, que pode estar em poros pequenos na forma de água livre e em poros grandes como água móvel, preenchendo lúmens celulares e os vasos. Comportando-se de maneira similar à água em estado líquido, a água nesse ambiente possui alta mobilidade e, conseqüentemente, um T_2 consideravelmente mais longo (Li et al., 2017).

Tradicionalmente a determinação da umidade em madeira é realizada por gravimetria, porém, é um método destrutivo, extremamente lento (podendo levar dias) e fornece apenas o teor de umidade total, sem distinguir entre água livre e ligada. A calorimetria exploratória diferencial (CED, do inglês *Diferencial Scanning Calorimetry*, DSC) consegue diferenciar a água livre da água ligada ao medir o fluxo de calor em função da temperatura durante um ciclo de aquecimento e resfriamento. Embora o DSC forneça informações do local que as moléculas de água estão, o fato das amostras utilizadas serem muito pequenas podem levar a conclusões imprecisas sobre o volume total da amostra. A utilização da técnica de ressonância supera essas limitações, fornecendo resultados rápidos e com uma maior capacidade volumétrica da amostra que fornece resultados demonstrativos do comportamento geral (Gao et al., 2021; Li; Ma, 2021).

Li e colaboradores (2017) investigaram a taxa de secagem da água em diferentes espécies de madeira sob várias umidades relativas utilizando equipamento operando a 19,95 MHz e aquisição do sinal através da sequência CPMG. A análise dos dados foi realizada por meio de um ajuste exponencial discreto das curvas de decaimento de T_2 . Este método permitiu a quantificação separada da massa de água livre (com T_2 longo) e de água ligada (com T_2 curto) simultaneamente e ao longo de todo o processo de secagem, demonstrando como a água livre contribui majoritariamente para a secagem inicial. A partir desses dados foi possível construir

uma curva de calibração relacionando a umidade relativa do meio com a taxa de secagem do material, além disso foi possível observar que a água livre sofre mais influencia com a umidade do meio (figura 19) (Li; Wang; Zhang, 2017).

Figura 19: Curva de calibração da taxa de secagem em função da umidade relativa do meio para a água livre e associada das espécies *Qingpi poplar* e *Pinus sylvestris*. Retirado de Li; Wang; Zhang, 2017.

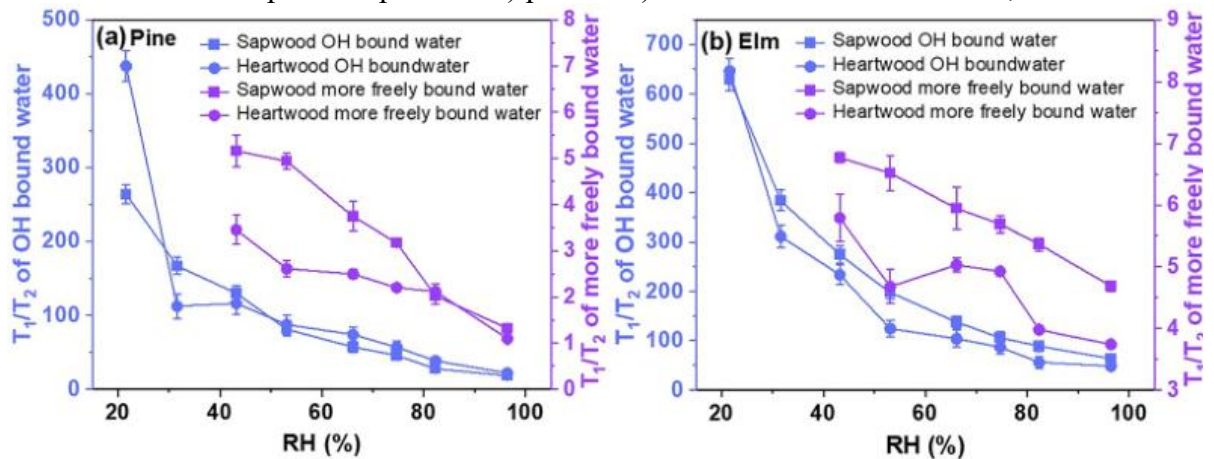


A madeira *in natura* raramente é utilizada em aplicações de alta performance sem passar por tratamentos que visam aumentar sua durabilidade. O objetivo principal é restringir sua afinidade com a água, o que, conseqüentemente, aumenta a resistência à biodegradação por microrganismos e ao ataque de insetos. Para isso, duas estratégias principais são empregadas: a modificação térmica e a química. A modificação térmica submete a madeira a altas temperaturas em um ambiente pobre em oxigênio, o que provoca a degradação da hemicelulose (o componente mais higroscópico), a perda de voláteis, um aumento na cristalinidade relativa da celulose e a reticulação da lignina. Já o tratamento químico consiste na impregnação da madeira com substâncias biocidas, como compostos de cobre ou outros produtos, que tornam o material tóxico para os organismos xilófagos (que se alimentam de madeira), garantindo sua preservação (Candelier; Dibdiakova, 2021).

A avaliação da eficácia dos tratamentos que alteram a própria estrutura da madeira é facilmente realizada pela RMN-DT. No tratamento térmico, a degradação das hemiceluloses hidrofílicas resulta em menos sítios para a adsorção de água. De forma análoga, no tratamento químico, os grupos hidroxila são quimicamente bloqueados. Embora os mecanismos sejam distintos, o sucesso de ambos os tratamentos é quantificado da mesma forma: através da redução significativa do sinal da água ligada (componente de T_2 curto), o que prova que a parede celular se tornou mais hidrofóbica e menos propensa a intempéries e ataques de organismos (Gao et al., 2021; Tan et al., 2025).

Tan e colaboradores (2025) analisaram as interações da água na parede celular de madeiras de pinus e olmo utilizando um espectrômetro operando a 19,95 MHz, onde foram empregadas tanto a sequência de IR para determinar T_1 quanto a CPMG para T_2 . Os dados de decaimento foram processados com o programa CONTIN, que aplica a ILT para obter as distribuições de relaxação. Esta análise detalhada permitiu separar a água ligada em dois componentes distintos: a água associada a grupos hidroxílicos, com forte interação com os polímeros, e a que ocupa os espaços vazios entre as microfibrilas, que possui maior mobilidade. A mobilidade de cada componente foi avaliada pela razão T_1/T_2 , onde valores altos da razão indicam uma relaxação transversal lentas com constantes T_2 pequenas, confirmando que a água associada possui maior restrição de movimento (figura 20) (Tan et al., 2025).

Figura 20: Razão T_1/T_2 da água associada e livre do alburno e cerne da madeira em função da umidade relativa para a espécie de a) pinus e b)olmo. Retirado de Tan et al., 2025.



3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente revisão bibliográfica evidenciou o papel consolidado e a crescente expansão da Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) como uma ferramenta estratégica para a análise de matrizes vegetais. Ao contrastar com métodos convencionais, que são frequentemente lentos, destrutivos e demandam o uso de solventes ou analistas experientes, a RMN-DT emerge como uma alternativa superior, alinhada às demandas por sustentabilidade e eficiência da indústria moderna.

No setor de óleos e gorduras, é evidente que a técnica transcende a simples análise, estabelecendo-se como método padrão-ouro para a determinação do conteúdo de gordura sólida (CGS), viabilizando a triagem de alto rendimento em programas de melhoramento genético de sementes e de indústrias de extração de óleos vegetais, além de atuar como uma poderosa barreira contra fraudes econômicas na adulteração de azeites.

Na avaliação de frutos e seus derivados, a RMN-DT é capaz de fornecer informações cruciais sobre o grau de maturação e a qualidade interna de frutos intactos, além de ser uma metodologia eficaz e rápida para a detecção de adulterações em sucos, garantindo a conformidade e a segurança do produto. A RMN-DT também fornece informações do grau de cristalização de açúcares em alimentos e mel, estabelecendo um controle de qualidade mais rigoroso e produtos de qualidade para o consumidor.

Para a indústria madeireira, a RMN-DT oferece uma capacidade ímpar de caracterizar de forma não invasiva a distribuição e a mobilidade da água nos diferentes compartimentos da madeira, permitindo um monitoramento preciso de processos de secagem e a avaliação quantitativa da eficácia de tratamentos de preservação.

O sucesso da RMN-DT nestas diversas áreas deve-se às suas vantagens intrínsecas: rapidez, ausência de preparo de amostra e caráter não destrutivo. A versatilidade instrumental, com equipamentos que vão da bancada a sondas de campo, juntamente com sequências de pulsos otimizadas como a CPMG e a CWFP, permite a extração de informações detalhadas sobre a dinâmica molecular e sua correlação com atributos de qualidade macroscópicos.

Em suma, a RMN-DT se estabelece como uma tecnologia robusta e indispensável, que possibilita um controle de qualidade mais ágil, econômico e sustentável em toda a cadeia produtiva de matrizes vegetais, desde a seleção da matéria-prima no campo até a inspeção do produto no final da cadeia produtiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ, Luis W.; BLOCH, F. A Quantitative Determination of the Neutron Moment in Absolute Nuclear Magneton. **Physical Review**, v. 57, n. 2, p. 111–122, 15 jan. 1940.
- ARNOLD, J. T.; DHARMATTI, S. S.; PACKARD, M. E. Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 4, p. 507–507, 1 abr. 1951.
- BAI, Shi. Nuclear Magnetic Resonance Instrumentation. *In: Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*. Chichester: Wiley, 2008.
- BECKER, Edwin D.; FISK, Cherie L.; KHETRAPAL, C. L. The Development of NMR. *In: HARRIS, Robin K. (Org.). Encyclopedia of Magnetic Resonance*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. p. emrhp0001.
- BERK, Berkay; GRUNIN, Leonid; OZTOP, Mecit H. A non-conventional TD-NMR approach to monitor honey crystallization and melting. **Journal of Food Engineering**, v. 292, p. 110292, mar. 2021.
- BIBLE, Roy H. NMR Instrumentation since the Varian A-60. **Applied Spectroscopy**, v. 24, n. 3, p. 326–331, maio 1970.
- BIZZANI, Marilia *et al.* Non-invasive spectroscopic methods to estimate orange firmness, peel thickness, and total pectin content. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 168–174, jul. 2017.
- BIZZANI, Marilia *et al.* Non-invasive detection of internal flesh breakdown in intact Palmer mangoes using time-domain nuclear magnetic resonance relaxometry. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 105208, nov. 2020.
- BLOCH, F. Nuclear Induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7–8, p. 460–474, 1 out. 1946.
- BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679–712, 1 abr. 1948.
- BLÜMICH, Bernhard. Low-field and benchtop NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 306, p. 27–35, set. 2019.
- BLÜMICH, Bernhard; SINGH, Kawarpal. Desktop NMR and Its Applications From Materials Science To Organic Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 24, p. 6996–7010, 11 jun. 2018.
- BORBA, Karla R. *et al.* Selection of industrial tomatoes using TD-NMR data and computational classification methods. **Microchemical Journal**, v. 164, p. 106048, maio 2021.
- CANDELIER, Kévin; DIBDIAKOVA, Janka. A review on life cycle assessments of thermally modified wood. **Holzforschung**, v. 75, n. 3, p. 199–224, 26 mar. 2021.
- CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630–638, 1 maio 1954.
- CAVDAROGLU, Cagri *et al.* Comparative performance of artificial neural networks and support vector Machines in detecting adulteration of apple juice concentrate using

spectroscopy and time domain NMR. **Food Research International**, v. 201, p. 115616, fev. 2025.

CLARIDGE, Timothy D. W. **High-resolution NMR techniques in organic chemistry**. Third edition ed. Amsterdam London: Elsevier, 2016.

COLNAGO, Luiz Alberto *et al.* Low field, time domain NMR in the agriculture and agrifood sectors: An overview of applications in plants, foods and biofuels. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 323, p. 106899, fev. 2021.

COLNAGO, Luiz Alberto; ANDRADE, Fabiana Diuk De. RMN no domínio do tempo fundamentos e aplicações offline e inline. *In*: RESENDE, Rodrigo Ribeiro (Ed.). **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4**. 1. ed. [S.l.]: Editora Blucher, 2017. p. 439–470.

DA SILVA, Leandro Olivetti Estevam *et al.* Fluorine alkaline earth (MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂) influence on thermal, structural, and luminescent properties of Eu³⁺-doped niobium phospho-fluoride glass. **Materials Research Bulletin**, v. 185, p. 113291, maio 2025.

DI CARO, Domenico *et al.* Quality Assessment of the Inshell Hazelnuts Based on TD-NMR Analysis. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 69, n. 6, p. 3770–3779, jun. 2020.

DOS SANTOS, Vasco Rafael *et al.* Novel time-domain NMR-based traits for rapid, label-free Olive oils profiling. **npj Science of Food**, v. 6, n. 1, p. 59, 13 dez. 2022.

ERNST, R. R.; ANDERSON, W. A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. **Review of Scientific Instruments**, v. 37, n. 1, p. 93–102, 1 jan. 1966.

FLORES, D. W. M. *et al.* Prediction of Orange juice sensorial attributes from intact fruits by TD-NMR. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 113–117, set. 2016.

Frutas e hortaliças - Portal Embrapa. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/grandes-contribuicoes-para-a-agricultura-brasileira/frutas-e-hortaliças>>. Acesso em: 2 jul. 2025.

FUKUSHIMA, Eiichi; ROEDER, Stephen B. W. **Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach**. Boulder: Chapman and Hall/CRC, 2018.

GAO, Yulei *et al.* Water Absorption Properties in Transverse Direction of Heat-Treated Chinese Fir Wood Determined Using TD-NMR. **Forests**, v. 12, n. 11, p. 1545, 9 nov. 2021.

GRUNIN, Leonid *et al.* Exploring the crystallinity of different powder sugars through solid echo and magic sandwich echo sequences. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 607–615, set. 2019.

HAHN, E. L. Spin Echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580–594, 15 nov. 1950a.

HAHN, E. L. Spin Echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580–594, 15 nov. 1950b.

LEE, Isaac *et al.* Single-Laboratory Validation Study of a Rapid TD-NMR Method for Quantitation of Total Fat in Sunflower Oil Powder. **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, v. 104, n. 5, p. 1323–1327, 27 set. 2021.

- LI, Jingyu; MA, Erni. Characterization of Water in Wood by Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (TD-NMR): A Review. **Forests**, v. 12, n. 7, p. 886, 7 jul. 2021.
- LI, Xinyu *et al.* Water migration in poplar wood during microwave drying studied by time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR). **Holzforschung**, v. 71, n. 11, p. 881–887, 26 out. 2017.
- LI, Xinyu; WANG, Ximing; ZHANG, Minghui. An Investigation of the Drying Rate of Water in Wood at Different Relative Humidities Studied by Time Domain Nuclear Magnetic Resonance. **BioResources**, v. 12, n. 2, 2 mar. 2017.
- LINKE, Christina *et al.* Solid Fat Content Determination of Dispersed Lipids by Time-Domain NMR. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 120, n. 4, p. 1700132, abr. 2018.
- LOWE, J.; NORBERG, R. E. Free-Induction Decays in Solids*f. v. 107, p. 46–61, 1957.
- MAITRA, Shraddha; LONG, Stephen P.; SINGH, Vijay. Optimizing Chemical-Free Pretreatment for Maximizing Oil/Lipid Recovery From Transgenic Bioenergy Crops and Its Rapid Analysis Using Time Domain-NMR. **Frontiers in Energy Research**, v. 10, p. 840418, 27 abr. 2022.
- MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688–691, 1 ago. 1958.
- MELCHINGER, Albrecht E. *et al.* High-throughput platform for automated sorting and selection of single seeds based on time-domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) measurement of oil content. **Biosystems Engineering**, v. 164, p. 213–220, dez. 2017.
- MIAW, Carolina Sheng Whei *et al.* Comparison of Different Multivariate Classification Methods for the Detection of Adulterations in Grape Nectars by Using Low-Field Nuclear Magnetic Resonance. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 1, p. 108–118, jan. 2020.
- MITCHELL, J. *et al.* Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 76, p. 1–60, jan. 2014.
- MORAES, Tiago B. De *et al.* Quality control of agricultural products using magnetic resonance sensors. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 29, n. 3, p. e280966, 2025.
- MORAES, Tiago Bueno; COLNAGO, Luiz Alberto. SIMULATION OF NMR SIGNALS THROUGH THE BLOCH EQUATIONS. **Química Nova**, 2014.
- MORAES, Tiago Bueno; COLNAGO, Luiz Alberto. Noninvasive Analyses of Food Products Using Low-field Time-domain NMR: A Review of Relaxometry Methods. **Brazilian Journal of Physics**, v. 52, n. 2, p. 43, abr. 2022.
- MORAES, Tiago Bueno De. **Processão Livre no Estado Estacionário com alternância de fase para RMN em alta e baixa resolução**. Doutorado em Física Aplicada—São Carlos: Universidade de São Paulo, 21 out. 2016.

- MORAES, Tiago Bueno; MONARETTO, Tatiana; COLNAGO, Luiz Alberto. Rapid and simple determination of T₁ relaxation times in time-domain NMR by Continuous Wave Free Precession sequence. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 270, p. 1–6, set. 2016.
- NIMEROVSKY, Evgeny *et al.* Proton Detected Solid-State NMR of Membrane Proteins at 28 Tesla (1.2 GHz) and 100 kHz Magic-Angle Spinning. **Biomolecules**, v. 11, n. 5, p. 752, 18 maio 2021.
- OSHETER, Tatiana; LINDER, Charles; WIESMAN, Zeev. Time Domain (TD) Proton NMR Analysis of the Oxidative Safety and Quality of Lipid-Rich Foods. **Biosensors**, v. 12, n. 4, p. 230, 9 abr. 2022.
- PACKARD, Martin E. Packard, Martin E.: Nuclear Induction at Stanford and the Transition to Varian. In: HARRIS, Robin K. (Org.). **Encyclopedia of Magnetic Resonance**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. p. emrhp0136.
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- PEREIRA, Fabíola Manhas Verbi *et al.* Classification of intact fresh plums according to sweetness using time-domain nuclear magnetic resonance and chemometrics. **Microchemical Journal**, v. 108, p. 14–17, maio 2013.
- PRICE, William S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 9, n. 5, p. 299–336, 1997.
- PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. **Physical Review**, v. 69, n. 1–2, p. 37–38, 1 jan. 1946.
- RABI, I. I. Space Quantization in a Gyration Magnetic Field. **Physical Review**, v. 51, n. 8, p. 652–654, 15 abr. 1937.
- REMIRO, Víctor *et al.* Rapid and Non-Invasive Determination of Iodine Value by Magnetic Resonance Relaxometry in Commercial Edible Oils. **Applied Sciences**, v. 14, n. 24, p. 11530, 11 dez. 2024.
- RESENDE, Maysa T. *et al.* Proton Low Field NMR Relaxation Time Domain Sensor for Monitoring of Oxidation Stability of PUFA-Rich Oils and Emulsion Products. **Foods**, v. 10, n. 6, p. 1385, 15 jun. 2021.
- RESENDE, Maysa T.; LINDER, Charles; WIESMAN, Zeev. Alkyl Tail Segments Mobility as a Marker for Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acid-Rich Linseed Oil Oxidative Aging. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 12, p. 1283–1297, dez. 2020.
- RIBEIRO, Úrsula *et al.* Development of a TD-NMR Method to Monitor Brazil Nuts Oil Content: A Green and Low-Cost Based Approach. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021.
- ROMANEL, Stener A. *et al.* Time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR): A new methodology to quantify adulteration of gasoline. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 31–37, jul. 2018.

- RUDSZUCK, Thomas *et al.* Low-field NMR for quality control on oils. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 777–793, out. 2019.
- SANTOS, Ana Cristina dos *et al.* **Estudo prospectivo de óleos vegetais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2022. v. 1
- SANTOS, Poliana M. *et al.* A fast and non-destructive method to discriminate beef samples using TD-NMR. **Food Control**, v. 38, p. 204–208, abr. 2014.
- SANTOS, Poliana M. *et al.* Non-Invasive Detection of Adulterated Olive Oil in Full Bottles Using Time-Domain NMR Relaxometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2016.
- SCHIAVINA, Marco *et al.* Optimal ¹³C NMR investigation of intrinsically disordered proteins at 1.2 GHz. **Nature Protocols**, v. 19, n. 2, p. 406–440, fev. 2024.
- SILVA ELIPE, Maria Victoria *et al.* Application of ¹⁹F time-domain NMR to measure content in fluorine-containing drug products. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 531–538, jun. 2016.
- SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- SIMPSON, Jeffrey H. Instrumental Considerations. *In: Organic Structure Determination Using 2-D NMR Spectroscopy*. [S.l.]: Elsevier, 2012. p. 21–57.
- TAN, Rui *et al.* Cell wall water characterization in *Pinus sylvestris* and *Ulmus rubra* with TD-NMR. **Holzforschung**, v. 79, n. 6, p. 273–282, 26 jun. 2025.
- VENÂNCIO, Tiago *et al.* Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 173, n. 1, p. 34–39, mar. 2005.
- ZALESSKIY, Sergey S. *et al.* Miniaturization of NMR Systems: Desktop Spectrometers, Microcoil Spectroscopy, and “NMR on a Chip” for Chemistry, Biochemistry, and Industry. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 11, p. 5641–5694, 11 jun. 2014.
- ZHUANG, Yuan *et al.* Impact of Heating Temperature and Fatty Acid Type on the Formation of Lipid Oxidation Products During Thermal Processing. **Frontiers in Nutrition**, v. 9, p. 913297, 2 jun. 2022.