

Foto: Arquivo



Medida Rápida e Simultânea dos Tempos de Relaxação Longitudinal e Transversal por RMN-CWFP

Tiago Venâncio¹
 Mario Engelsberg²
 Rodrigo B. V. Azeredo³
 Neif E. R. Alem⁴
 Luiz Alberto Colnago⁵

Introdução

Os tempos de relaxação longitudinal, T_1 , e transversal T_2 são dois parâmetros de grande importância para medidas de ressonância magnética nuclear (RMN). São necessários para determinação dos parâmetros das medidas quantitativas da separação de analitos em amostras heterogêneas e dão informações sobre propriedades físico-químicas de alimentos como viscosidade, difusão, elasticidade, maciez entre outros parâmetros.

Ambos os processos de relaxação, T_1 e T_2 , são governados por campos magnéticos flutuantes, associados ao movimento molecular. A relaxação longitudinal, também denominada como relaxação spin rede, corresponde à troca de energia entre os spins excitados e a vizinhança (rede), e restabelece o equilíbrio térmico dos spins, correspondendo assim a um processo entálpico.

O principal método para medida de T_1 é o método denominado de inversão-recuperação (IR), que consiste na aplicação de um pulso de rf de 180 graus (que inverte o sentido da magnetização M_0), seguido de um tempo τ e de um pulso de 90 graus, antes da aquisição do sinal de RMN³. O valor de T_1 é então calculado a partir da intensidade do sinal de RMN em função do tempo.

A relaxação transversal (T_2), também conhecida como relaxação spin-spin, é resultante da perda de coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais na sua precessão, devido a um processo entrópico³. Em muitos casos de amostras sólidas, a perda de coerência de fase é devida às interações diretas entre os momentos de spin individuais, sem qualquer participação da rede.

O método mais usado para medida de T_2 é conhecido como CPMG, que traz as iniciais de seus autores: Carr-Purcell-Meibom-Gill³. A seqüência CPMG consiste de um pulso de rf 90 graus, aplicado no eixo x' , seguido de um intervalo de tempo τ e de um trem de pulsos de 180 graus, aplicado no eixo y' . A intensidade do sinal de RMN da seqüência CPMG (eco), obtida em função de τ , decai exponencialmente com uma constante de tempo T_2 . Como visto os tempos de relaxação são medidos por duas técnicas diferentes e o de medida de T_1 é um processo muito demorado que pode chegar até alguns anos, para caso de amostras com T_1 da ordem de alguns minutos (KRONENBITTER e SCHWENK, 1977). Para reduzir esse tempo de medida Kronenbitter e Schwenk, propuseram um método rápido de medida de T_1 e T_2 baseado na técnica de precessão livre no estado

¹ Químico, Dr., USP-IQSC, Avenida Trabalhador São-Carlense 400, CEP 13560-590, São Carlos, SP, tiago@cnpdia.embrapa.br

² Físico, Dr., UFPE, Departamento de Física, Avenida Professor Luiz Freire s/n°, Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife, PE, mario@df.ufpe.br

³ Engenheiro Químico, Dr., UFF, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista s/n°, C. do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói, RJ, rodrigo@rmn.uff.br

⁴ Engenheiro Físico, Grad., UFSCar, Rodovia Washington Luís (SP-310), Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, neif@cnpdia.embrapa.br

⁵ Farmaceutico, Dr. Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua: XV de Novembro, 1452, CEP 13560-970, São Carlos, SP, colnago@cnpdia.embrapa.br

estacionário (SSFP). Este método consiste de dois passos: o primeiro denomina de razão “ T_1/T_2 ” é obtido, medindo-se a amplitude do sinal SSFP em função do ângulo de excitação. O valor ótimo do ângulo de excitação é determinado com uma seqüência de medidas, e é um procedimento bastante demorado. Uma vez determinado o ângulo ótimo (AO) calcula-se a razão entre os tempos de relaxação pela equação $T_1/T_2 = (1 - \cos(\theta_{opt})) / (1 + \cos(\theta_{opt}))$. O valor de AO é usado para calcular o somatório de “ $T_1 - T_2$ ”. Com AO faz-se um novo experimento e obtém-se a constante de tempo T_{opt} para a entrada no estado estacionário SSFP. A constante de tempo para AO é dada por $T_{opt} = (T_1 + T_2) / 2$, que juntamente com o resultado de AO permite medir ambos os tempos de relaxação.

Neste comunicado demonstramos que a etapa de medida do AO, que é o procedimento mais demorado da medida não precisa ser feito.

No procedimento desenvolvido pode-se usar diretamente o ângulo de excitação de 90 graus, que normalmente é um dos parâmetros de calibração do aparelho e fazer apenas a medida da entrada do sinal no estado estacionário de precessão livre de onda contínua (CWFP), que é uma variante da técnica SSFP.

Materiais e Métodos

O experimentos de RMN foram realizados com um transceptor Apollo Tecmag, usando um amplificador de potência AMT 2035, um pré-amplificador Miteq 1054, uma sonda de bobina simples e um íma de 2T da Oxford com 30 cm de “bore”. As medidas convencionais de T1 e T2 foram realizadas com as técnicas de inversão recuperação (IR) e CPMG.

Resultados e discussão

É conhecido que do equilíbrio térmico até atingir o estado estacionário CWFP, o sinal de RMN passa por dois regimes transientes (figura 1). O primeiro é caracterizado por uma alternância de amplitude do sinal entre valores negativos e positivos. Este regime ocorre nos primeiros milissegundos do sinal da figura 1. Esse regime é seguido por um regime quasi-estacionário, onde essas alternâncias desaparecem, e o sinal decai até atingir o estado estacionário CWFP (VENANCIO et al, 2005). Foi determinado que a passagem do estado quasi-estacionário para o estacionário CWFP ocorre com uma constante de tempo $T = 2T_1T_2 / (T_1 + T_2)$ e que a amplitude do CWFP é dada por $|M_s| / M_0 = T_2 / (T_1 + T_2)$. Na figura 1, pode-se observar que o valor da constante de tempo e da amplitude CWFP para o ácido fosfórico é bem menor que para a água. Isso indica que o ácido fosfórico tem T_2 bem mais curto que T_1 e que na água o valor de T_1 e T_2 são similares.

Assim, combinando as duas equações acima e a medida de M_0 , intensidade após o primeiro pulso, M_z , amplitude no CWFP e a constante de tempo, pode-se determinar os valores de T_1 e T_2 em um único experimento.

Onde,

$$T_1 = (T(\theta_{opt})/2) / (|M_s| / M_0)$$

$$T_2 = (T(\theta_{opt})/2) / [1 - (|M_s| / M_0)]$$

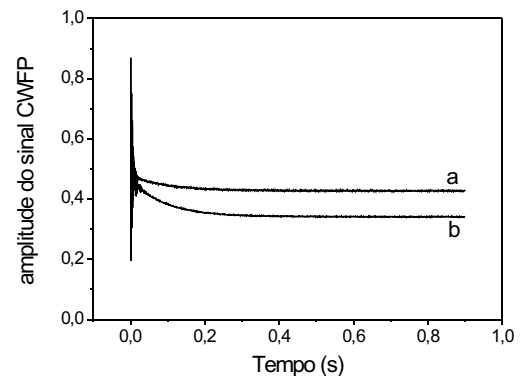


Figura 1. Experimento CWFP para uma amostra de água (a) e de ácido fosfórico (b)

Nas tabelas 1 e 2 estão os valores de T_1 e T_2 medidos com técnicas convencionais de IR e CPMG e por CWFP. Os resultados mostram que o método CWFP que é rápido mede simultaneamente os valores de T_1 e T_2 com precisão similar aos métodos convencionais que são mais lentos.

Tabela 1. Medida de relaxação de T_1 por IR e CWFP.

amostra	T_1 (IR) msec	T_1 (CWFP) msec
Água deionizada (1H)	2430 ± 10	2460 ± 15
Água com Fe^{3+}	24.31 ± 0.01	22.65 ± 0.01
Acetona (1H)	4520 ± 30	4260 ± 30
Oleo Vegetal (1H)	199.60 ± 0.01	214.60 ± 0.02
látex (1H)	118.00 ± 0.03	112.50 ± 0.05
Ácido fosfórico (1H)	191.00 ± 0.03	190.00 ± 0.05
Ácido fosfórico (^{31}P)	746 ± 44	741 ± 44
Trifluoretanol(^{19}F)	2008 ± 13	2120 ± 20
Trifluralina (^{19}F)	272.00 ± 0.02	272.00 ± 0.02

Tabela 2. Medida de relaxação T_2 por CPMG e CWFP.

amostra	T_2 (CPMG) msec	T_2 (CWFP- /2) msec
Água deionizada (1H)	2120 ± 4	2400 ± 20
Água com Fe^{3+}	15.40 ± 0.01	15.20 ± 0.03
Acetona (1H)	4260 ± 2	4030 ± 10
Oleo Vegetal (1H)	127.0 ± 0.01	119.70 ± 0.04
látex (1H)	8.0 ± 0.03	8.0 ± 0.1
Ácido fosfórico (1H)	140.0 ± 0.3	160.0 ± 0.3
Ácido fosfórico (^{31}P)	178.00 ± 0.30	145.73 ± 0.03
Trifluoretanol(^{19}F)	1832 ± 0	2080 ± 7
Trifluralina (^{19}F)	127.00 ± 0.01	127.00 ± 0.02

Como essa técnica é rápida concluímos que ela poderá ser usada para medidas rápidas de tempo de relaxação em processos dinâmicos como processos de congelamento, solidificação entre outros. O monitoramento destes parâmetros pode ser importante, por exemplo, para prever um adequado acondicionamento de produtos como frutas, hortaliças, entre outros. Um exemplo de aplicação da técnica em agropecuária é o seu uso na previsão da qualidade de carne bovina em parceria com a Embrapa Pecuária Sudeste, uma vez que os tempos de relaxação da água na carne estão relacionados com parâmetros de qualidade como: capacidade de retenção de água (CRA), capacidade de ligação de água (CLA) e maciez.

Referências bibliográficas

KRONENBITTER, J.; SCHWENK, A. New technique for measuring relaxation-times T_1 and T_2 . **Journal of Magnetic Resonance**, New York, v. 25, p. 147-165, 1977.

MEIBOOM S.; GILL, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Relaxation Times, **Review of Scientific Instruments**, Rochester, v. 29, p. 688-691, 1958.

VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R. B. de; V., ALEM, N. E. R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, New York, v. 173, p. 34-36, 2005.

Comunicado Técnico, 66

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: 16 3374 2477

Fax: 16 3372 5958

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição

1a. impressão 2005: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: *Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz*
Secretária Executiva: *Valéria de Fátima Cardoso*
Membros: *Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,*
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: *Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior*

Expediente

Supervisor editorial: *Dr. Victor Bertucci Neto*
Revisão de texto: *Dr. Victor Bertucci Neto*
Normalização bibliográfica: *Valéria de Fátima Cardoso*
Tratamento das ilustrações: *Valentim Monzane*
Editoração eletrônica: *Valentim Monzane*