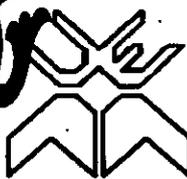


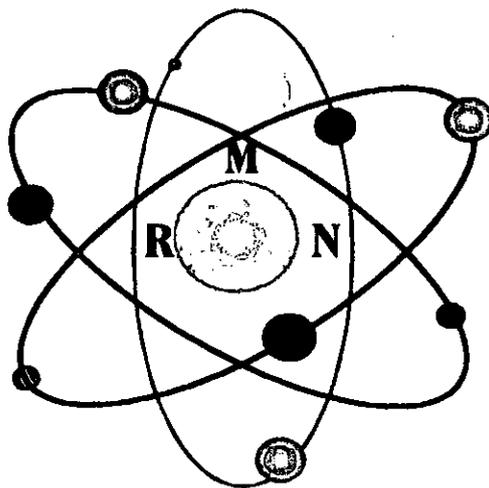
FIS-48



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Trabalho de Licenciatura

**Montagem de um Sistema Básico para
Detecção de um sinal de
Ressonância Magnética Nuclear**



**Autores:
Machiana, Eduardo Chemo
Matlombe, Samuel Benjamim**

Maputo, Dezembro de 1997

539
MAC
3184



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Trabalho de Licenciatura

**Montagem de um Sistema Básico para
Deteccção de um Sinal de
Ressonância Magnética Nuclear**

**Supervisores:
Prof. Dr. R. J. Utui
Prof. Dr. A. M. Maphossa**

Maputo, Dezembro de 1997

À memória do meu pai

Elicha Eduardo Arone Jonas Matlombe

E

Minha mãe

Carolina Joseph Nhabanga

And God said: "Let there be light..."

**Aos meus pais Chemo e Ruth e, aos meus irmãos
Marques , Cristina , Madalena e Carolina .**

And God Said: "Let there be light.."

AGRADECIMENTOS

Muita gente houve, que directa ou indirectamente, teve que se envolver no nosso trabalho para nos prestar o seu apoio, e assim o fizeram. A todos esses vão os nossos sinceros agradecimentos.

Mas é aos nossos respeitáveis supervisores, os Professores Doutores A. M. Maphossa e R. J. Utui que, de uma forma tão sábia, agressiva e paciente nos iluminaram o caminho que nos levasse à vitória, a quem devemos os nossos maiores, sinceros e especiais agradecimentos.

Os nossos agradecimentos estendem-se ainda a todos os Professores do Departamento, em especial, aos Prof. Doutor V. Tchernytch, Prof. Doutor Y. Rakov que nos marcaram bastante durante os anos da nossa formação. A directora do curso, dra. Mayra de Sousa, ao Prof. Doutor Akil, pela preocupação demonstrada com a nossa situação. Ao chefe do departamento dr. Hermínio Tembe pela prontidão dispensada sempre que o solicitássemos.

Os nossos agradecimentos vão ainda para o departamento de Engenharia Mecânica, Engenharia Electrotécnica e ao C.E.I., pela valiosa contribuição que nos foi dispensada. Aos drs. Naran, Dombo e Cumbane pelo apoio prestado.

Para a Dra. Mécia dos Prazeres da Silva, radiologista do Hospital Central de Maputo, os nossos sinceros agradecimentos pela pronta colaboração dispensada.

Aos nossos colegas Carlos Nuvunga, Genito Maure e Ana Costa, em especial, os nossos maiores agradecimentos pela extrema contribuição que nos foi prestada.

E porque não agradecer também àqueles que nunca perderam a sua paciência pelos constantes incómodos com os quais os brindamos, são eles a senhora Etelvina, a senhora Otilia, a senhora Rosa e o senhor Rafael.

De um modo geral agradecemos a todo o Departamento de Física.

Em último lugar gostaríamos de deixar aqui expressos os nossos especiais agradecimentos aos nossos familiares, bastante sacrificados durante todo este tempo.

DECLARAÇÃO DE HONRA

Este trabalho foi completamente realizado com base no material a que ao longo do mesmo se faz referência. As ideias originais nele expressas, são de inteira responsabilidade dos autores.

Maputo, Dezembro de 1997

Os autores

Eduardo Chemo Machiana
(EDUARDO CHEMO MACHIANA)

Samuel Benjamin Matlombe
(SAMUEL BENJAMIM MATLOMBE)

RESUMO

As técnicas de RMN têm uma grande aplicação em diversos ramos da ciência, nos quais é preciso determinar concentrações de spins nucleares. Elas são usadas na identificação de substâncias compostas como em química orgânica, no controlo dos produtos de síntese, na demonstração da composição e estrutura de produtos e análise quantitativa de misturas de líquidos orgânicos etc.. Estas técnicas são muito eficazes na análise de misturas líquidas, na determinação da humidade absoluta e na concentração da água em produtos industriais como óleos, conservas, cigarros, e mesmo em petróleos e combustíveis.

Nos tecidos biológicos e na medicina, tanto humana como veterinária, a aplicabilidade destas técnicas ganha uma maior relevância devido à grande informação proporcionada pelos parâmetros medidos, pela capacidade de fazê-los corresponder a um grupo bem localizado de moléculas e pela grande sensibilidade do método em interacções químicas muito fracas. Sendo a introspectiva, a capacidade de visualização da distribuição dos parâmetros de RMN pela amostra que o método proporciona, é natural que seja ela a ser chamada para uso nos casos anteriormente referidos.

No presente trabalho apresenta-se a construção do espectrómetro do eco de spin, bem como a aplicação das técnicas de RMN nos vários ramos da ciência e as vantagens que elas têm em relação às demais existentes na espectroscopia, pelo seu carácter rápido, não destrutivo e não invasivo.

Grande parte do material usado para a construção do espectrómetro foi importada enquanto a outra, embora não sendo produto nacional, foi adquirida aqui dentro. Este facto poderá ter sido a premissa básica para as dificuldades enfrentadas ao longo da realização do trabalho, uma vez que alguns elementos não corresponderam a expectativa pois, o sinal observado apresentava ruído. Foram identificadas as causas e as possíveis soluções necessárias.

A importância deste trabalho não se resume apenas na construção do aparelho e posterior observação do sinal, mas, e sobretudo isso, na chamada de atenção às entidades governamentais e ao empresariado nacional para a grande importância que o uso destas técnicas poderia trazer para o País.

O nosso trabalho tinha quatro objectivos essenciais a alcançar (vide página 8). Dentre eles o destaque vai para o segundo subdividido e executado do seguinte modo:

- ◆ Programador de impulsos - Matlombe e Machiana
- ◆ Transmissor - Matlombe
- ◆ Sintonizador - Machiana
- ◆ Pré-amplificador - Matlombe
- ◆ Receptor - Machiana

Os restantes foram executados em conjunto.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	6
1. INTRODUÇÃO	8
1.1. BREVE HISTORIAL.....	8
1.2. OBJECTIVOS.....	8
2. BASES TEÓRICAS.....	9
2.1. GENERALIDADES	9
2.1.1. TRATAMENTO CLÁSSICO.....	9
2.1.2. TRATAMENTO QUÂNTICO	11
2.2. EQUAÇÕES DE BLOCH E SISTEMA DE COORDENADAS ROTATIVAS.....	14
2.2.1. EQUAÇÕES DE BLOCH.....	14
2.2.2. SISTEMA DE COORDENADAS ROTATIVAS	16
2.3. RELAXAÇÃO	18
2.3.1. PRINCÍPIOS BÁSICOS DE MEDIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO.....	19
2.4. TÉCNICAS DE MEDIÇÃO.....	21
2.4.1. TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE.....	21
2.4.1.1. ANÁLISE DOS DADOS.....	22
2.4.1.2. MODOS DE EVITAR ERROS SISTEMÁTICOS (BEALL ET AL. 1984).....	23
2.4.1.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS	23
2.4.2. TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-SPIN.....	23
2.4.2.1. TÉCNICA DE ECO DE SPIN (HAHN)	24
2.4.2.2. TÉCNICA DE CARR-PURCELL.....	25
2.4.2.3. TÉCNICA DE CP-MEIBOOM-GILL (CPMG).....	26
2.4.2.4. COMO EVITAR ERROS SISTEMÁTICOS NA MEDIÇÃO DE T_2 (ABRAHAM ET AL. 1988).....	26
2.5. DESLOCAMENTO QUÍMICO	27
2.6. TÉCNICAS PULSADAS DAS TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER	27
2.6.1. ANÁLISES DE FOURIER.....	27
2.6.2. TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER.....	29
3. APLICAÇÕES	30
3.1. NA PESQUISA ALIMENTAR.....	30

3.2. NA BIOLOGIA E MEDICINA	32
4. MONTAGEM E TESTE DO ESPECTRÔMETRO DE RMN DE ONDA PULSADA E TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER	33
5. CONSTRUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE ECO DE SPIN	34
5.1. DIAGRAMA EM BLOCOS	34
5.2. DESCRIÇÃO DOS CIRCUITOS BÁSICOS	35
5.2.1. PROGRAMADOR DE IMPULSOS OU TEMPORIZADOR	35
5.2.2. TRANSMISSOR	37
5.2.3. SINTONIZADOR	38
5.2.4. PRÉ-AMPLIFICADOR	39
5.2.5. RECEPTOR	41
5.3. FUNCIONAMENTO	42
6. MONTAGEM E TESTE	43
6.1. EQUIPAMENTO NECESSÁRIO	43
6.2. PROCEDIMENTOS	43
6.3. SINAL OBSERVADO	44
7. DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	45
7.1. DISCUSSÃO	45
7.2. CONCLUSÕES	45
7.3. RECOMENDAÇÕES	46
8. BIBLIOGRAFIA	47

1. INTRODUÇÃO

1.1. Breve Historial

Os primeiros sinais de ressonância magnética nuclear (RMN) foram observados, em simultâneo e independentemente, em 1945 por dois grupos de físicos liderados por Bloch (Universidade de Stanford) e Purcell (Universidade de Havard).

O grupo liderado por Bloch detectou sinais de prótons na água (Bloch *et al.* 1946) enquanto o liderado por Purcell observava, também, sinais de prótons na vela (gordura sólida de petróleo) (Purcell *et al.* 1946).

A chave da descoberta que levou a uma simples e mais importante aplicação de RMN até hoje em dia, no campo da espectroscopia analítica, é o facto de o núcleo possuir em vizinhanças químicas diferentes, ressonância em frequências ligeiramente diferentes. As primeiras observações dos deslocamentos químicos foram feitas em 1949 por Proctor e Yu e, independentemente, por W.C. Dickinson. Os seus resultados, numa estranha coincidência, foram publicados na mesma edição da *Physical Review*. Assim, a RMN tornou-se virtualmente indispensável nos laboratórios de química orgânica.

Em 1952 Bloch e Purcell eram condecorados com o prémio Nóbél da Física, em reconhecimento das actividades por eles desenvolvidas neste campo.

Em 1953 foi produzido o primeiro espectrómetro de RMN de prótons de alta resolução. Nos anos 70 foram introduzidos os chamados espectrómetros comerciais de transformações de Fourier (T.F.) que podem detectar quaisquer sinais de RMN de quase todos os núcleos com momentos magnéticos diferentes de zero. Os métodos de RMN de alta resolução embora não sejam largamente usados na medicina, podem ser de uso directo em certas situações clínicas tais como, análise de volumes líquidos (urina ou sangue) ou ainda em amostras de tecidos humanos.

Na tentativa de tornar o método de RMN largamente conhecido foi projectado um espectrómetro de eco de spin de construção simples (Muller *et al.* 1973) e de baixo custo para fins pedagógicos (aulas laboratoriais).

1.2. Objectivos

Constituem objectivos do presente trabalho os seguintes:

1. Montar e testar um espectrómetro de RMN de onda pulsada e Transformações de Fourier para investigação.
 2. Dimensionar, construir e testar circuitos básicos de um espectrómetro de RMN para a detecção do eco de spin.
 3. Colocar à disposição do Departamento o espectrómetro construído para a realização de experiências sobre RMN nas aulas laboratoriais da cadeira de Métodos espectroscópicos.
 4. Identificar possíveis áreas de aplicação de métodos de RMN em Moçambique.
-

2. BASES TEÓRICAS

2.1. Generalidades

A ressonância magnética é a transferência de energia de um campo electromagnético para um sistema atómico ou sub-atómico, que pode ocorrer tanto com núcleos como com electrões orbitais, na presença de um campo magnético. *Ressonância magnética nuclear* (Abragam 1962) é o termo usado para descrever a interacção que pode ocorrer entre um campo magnético oscilante e um certo tipo de núcleos localizados em campos magnéticos constantes. Esta interacção só pode ocorrer quando a frequência do campo magnético oscilante for igual à frequência de precessão dos núcleos no campo magnético permanente, obedecendo à chamada condição de ressonância, $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$, onde γ é a constante giromagnética e é característico de cada núcleo, ω é a rádio-frequência angular e ω_0 é a frequência de Larmor. Neste método, a amostra é colocada num campo magnético uniforme e, mede-se a frequência de radiação ν necessária para induzir transições numa orientação nuclear para outra. Para tal, é preciso fornecer uma energia $\Delta E = h\nu$ da qual resulta a condição de ressonância anteriormente referida, quando ligada com $\nu = \gamma B / 2\pi$.

Quando se fornece ao núcleo uma radiação com esta frequência, na presença do campo magnético, dá-se uma absorção ressonante. Esta absorção (a emissão que se lhe segue), que pode ser detectada num circuito apropriado, constitui a chamada *ressonância magnética nuclear*. A RMN depende dos momentos magnético e angular do núcleo através de γ e estes, por sua vez, dependem do acoplamento do núcleo com os núcleos vizinhos, o que faz com que este fenómeno seja uma das ferramentas essenciais para a investigação das estruturas moleculares e com várias aplicações nos diversos ramos da ciência.

A ressonância, tanto pode ser detectada pela energia que a bobina indutora perde (método de Purcell) como pelo sinal de ressonância induzido numa segunda bobina colocada perpendicularmente à bobina indutora (método de Bloch).

Assim, por exemplo, com muita facilidade se pode determinar o momento magnético do protão na molécula de água pois, ao se introduzir transições na amostra, observa-se uma perda líquida de energia (ressonância), facto detectável somente quando os diversos níveis de energia possuírem densidades populacionais diferentes, sendo o estado fundamental o mais povoado que o excitado.

Numa experiência de RMN é preciso garantir-se que o equilíbrio térmico da amostra se estabeleça o mais rapidamente possível que a mudança populacional resultante das transições induzidas pois, o sinal de ressonância desaparece logo que se atinge o equilíbrio da população entre os níveis.

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

2.1.1. Tratamento clássico

Embora muitas das características importantes do espectro de RMN possam ser entendidas somente pela consideração quanto-mecânica baseada nos níveis energéticos aproximados, muitas propriedades são mais facilmente visualizadas a partir do tratamento clássico. Muitas das

experiências de ondas pulsadas que serão consideradas caem nesta categoria, razão pela qual se fará quase que exclusivamente um tratamento clássico.

Demonstra-se facilmente pela mecânica clássica que um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular \vec{p} , que são paralelos, num campo magnético (B) uniforme e constante experimentam um torque exercido pelo campo magnético tal que

$$\tau = |\vec{\mu} \times \vec{B}| = \mu B \sin \theta. \quad (2.1)$$

Onde θ é o ângulo entre \vec{p} e \vec{B} . A mudança no momento angular

$$dp = p \sin \theta d\phi \quad (2.2)$$

é uma aproximação válida da variação total do momento angular se, em termos de Lagrangiano do sistema de coordenadas rotativas envolvendo B^2 , esta for suficientemente pequena. A razão de tempo da mudança do momento angular sobre qualquer ponto é igual ao torque sobre esse ponto. Entretanto, a partir das equações (2.1) e (2.2) obtêm-se

$$p \frac{d\phi}{dt} = \mu B \quad (2.3)$$

Mas $d\phi/dt$ é simplesmente a velocidade angular ω do vector momento \vec{p} sobre a direcção de \vec{B} . Portanto, a expressão quantitativa da frequência de Larmor (Marton e Williams 1961) é

$$\omega = \gamma B. \quad (2.4)$$

Onde $\gamma = \vec{\mu}/\vec{p}$ é a razão giromagnética. É importante notar que :

- a) A frequência clássica de Larmor não depende do ângulo θ .
- b) $\vec{\omega} = -\vec{k} \omega$ para γ positivo.

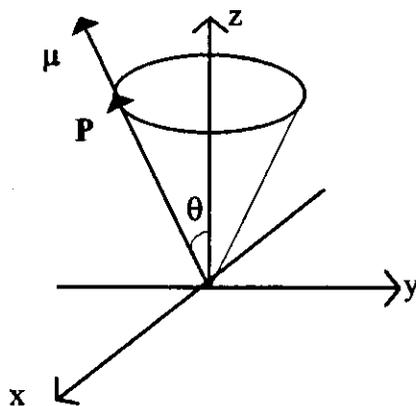


Fig. 1 Precessão clássica do núcleo no campo magnético uniforme \vec{B} .

Embora a descrição clássica seja perfeitamente adequada a muitas das interações com as quais se está normalmente familiarizado, seria salutar tomar em consideração a natureza quântica

dos spins nucleares individuais, pois, uma consequência disto é que o spin nuclear por si só é quantizado.

2.1.2. Tratamento Quântico

A propriedade fundamental dos núcleos atômicos envolvidos é o spin nuclear (I) que possui valores $0, 1/2, 1, 3/2$, etc. em unidades de $\hbar/2\pi$. O valor de spin dum dado núcleo depende do número de massa e do número atômico como segue (Abraham *et al.* 1988).

Tabela 1. Dependência do valor do spin

nº de massa	nº atômico	spin nuclear I
ímpar	par ou ímpar	semi-inteiro
par	par	zero
par	ímpar	inteiro

Note-se que alguns núcleos comuns importantes ^{12}C , ^{16}O e ^{32}S têm um número de massa par e um número atômico par e por isso spin zero.

Seja \hat{J} o operador quântico-mecânico que corresponde ao momento angular; o operador de spin sem dimensões $\hat{I} = \hat{J}/\hbar$ pode ser definido em termos da sua equação de auto-valores como

$$\hat{I}|\psi\rangle = [I(I+1)]^{1/2}|\psi\rangle \quad (2.5)$$

onde $|\psi\rangle$ é a função de onda de spin nuclear. A aplicação de qualquer operador sobre a função de onda correspondente, classicamente, significa fazer a medição da grandeza Física correspondente. Assim, segundo a equação (2.5) se o momento angular do spin nuclear no estado $|\psi\rangle$ for medido, será constatado que possui $[I(I+1)]^{1/2}$ valores. Deste modo, a componente z do momento angular de spin I_z pode ser medida pela aplicação do operador \hat{I}_z a função de onda e, assim teremos:

$$\hat{I}_z|\psi\rangle = m|\psi\rangle \quad (2.6)$$

Neste caso, m é o número quântico magnético, que pode ter $(2I+1)$ valores diferentes dados por: $-I, -(I-1), \dots, (I-1), I$. Por exemplo o próton tem $I=1/2$ e, assim $(2 \cdot 1/2 + 1) = 2$ I_z estados possíveis nomeadamente $m=+1/2$ e $m=-1/2$ como mostra a Fig.2.

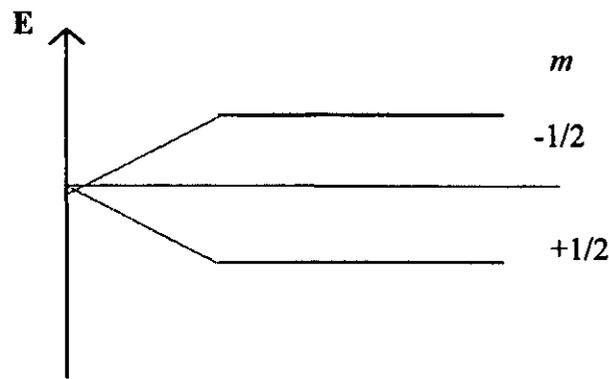


Fig.2. Estados possíveis do próton

Em geral, o estado $|\psi\rangle$ de um núcleo particular não será uma pura auto função de \hat{I}_z , mas sim uma combinação linear delas. Deste modo, para o próton

$$|\psi\rangle = a|1/2\rangle + b|-1/2\rangle \quad (2.7)$$

Onde $|1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$ são os estados correspondentes a $m=1/2$ e $m=-1/2$ respectivamente e, a e b são constantes complexas. Neste caso, se a ψ for aplicado o operador de medição \hat{I}_z , ter-se-á o seguinte resultado:

$$\hat{I}_z|\psi\rangle = a/2|1/2\rangle - b/2|-1/2\rangle \quad (2.8)$$

o qual é interpretado no sentido de que o valor $I_z=1/2$ será obtido com a probabilidade de $|a|^2$ e o valor de $I_z=-1/2$ com a probabilidade de $|b|^2$. Note-se que desde que o próton esteja num dos estados, a soma das probabilidades será:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (2.9)$$

Note-se, também, que o valor médio ou esperado de I_z , o qual se pode obter a partir de medições repetidas começando com o sistema de spin no estado inicial, pode ser dado por

$$\langle\psi|\hat{I}_z|\psi\rangle = [|a|^2 - |b|^2] \cdot 1/2 \quad (2.10)$$

Cada medição individual pode dizer somente que o spin se encontra em qualquer dos estados $|+1/2\rangle$ ou $|-1/2\rangle$. Mais tarde, por exemplo, tendo sido encontrado o spin no estado $|+1/2\rangle$ diz-se que a segunda medição no mesmo núcleo poderá, simplesmente, confirmar o resultado. Assim, o acto da medição altera a função de onda de spin de $\langle\psi|\hat{I}_z|\psi\rangle = [|a|^2 - |b|^2] \cdot 1/2$ para $|\psi\rangle = |+1/2\rangle$.

Em particular, se for efectuado um número considerável de medições, os resultados podem depender da ordem em que foram levadas a cabo. No caso de \hat{I}_y e \hat{I}_z não é assim, pois, diz-se que os operadores comutam. Contudo, para \hat{I}_z e \hat{I}_x isto pode ser verdade. Estas dificuldades que nascem

da natureza quântica de partículas pequenas desaparecem quando se consideram objectos macroscópicos que contêm o número de Avogadro de spins.

Sabendo que a energia de interacção clássica para o momento magnético no campo magnético com valor \vec{B}_0 ao longo da direcção z é

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.11)$$

E, sabendo que $\hat{\mu}_z = \gamma \hat{I}_z$ e que o operador que corresponde à energia é o Hamiltoniano \hat{H} , a expressão quanto-mecânica equivalente à equação (2.11) será:

$$\hat{H} = -\gamma \hat{I}_z B_0 \quad (2.12)$$

Desde que \hat{I}_z seja o único operador que aparece no lado direito da equação (2.12), \hat{H} terá as mesmas auto-funções que \hat{I}_z e os auto-valores de \hat{H} serão assim dados por \hat{I}_z com constantes de proporcionalidade $-\gamma \hbar B_0$. Assim, os auto-valores de energia são:

$$E_{+1/2} = -\gamma \hbar B_0 / 2 \quad (2.13 a)$$

$$E_{-1/2} = \gamma \hbar B_0 / 2 \quad (2.13 b)$$

Para as respectivas situações em que I_z é paralelo ($|+1/2\rangle; E_{+1/2}$) ou antiparalelo ($|-1/2\rangle; E_{-1/2}$) às direcções do campo magnético. A diferença de energia entre os dois estados $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é conhecida como a separação de Zeeman e está ilustrada na Fig.3.

Para induzir transições ressonânticas entre os níveis num sistema de núcleos localizados num campo magnético constante \vec{B}_0 , é necessário irradiá-lo com um campo de rádio frequência (rf), de frequência ν e cujo quanta de energia coincide com $\Delta E = h\nu$, segundo o postulado de Bohr. Então,

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega = \gamma \hbar B_0 \quad (2.14)$$

As regras de selecção quanto-mecânicas afirmam que $\Delta m = \pm 1$ e, neste caso, a frequência ressonântica cíclica será igual a

$$\omega = \gamma B_0 \quad (2.15)$$

A frequência linear, em Hz, será $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$. É mais cómodo expressar o valor $\gamma / 2\pi$ em MHz/Tesla. Para os prótons, $(\gamma / 2\pi) = 42,6 \text{ MHz/T}$.

Note-se que esta frequência ressonântica é idêntica à frequência de precessão de Larmor dada na equação 2.4. Isto é suficiente, pelo menos intuitivamente, para compreender que o spin poderá interagir com um campo electromagnético rotacional com esta frequência precessional.

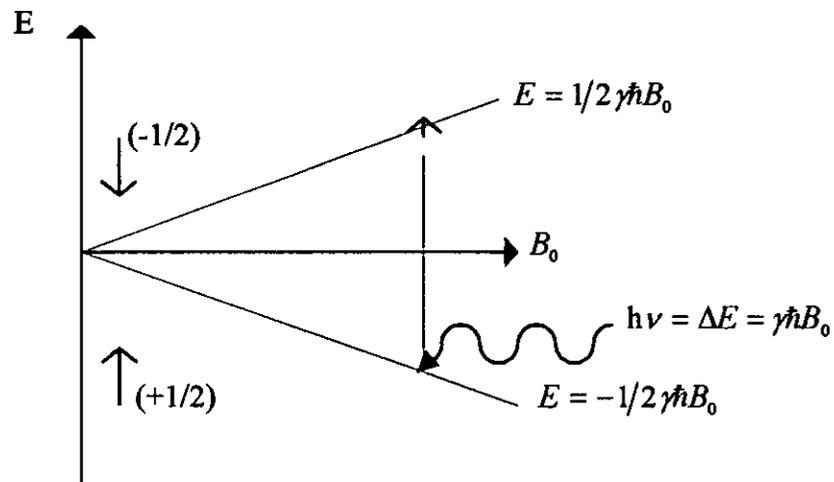


Fig.3 Diagrama de níveis de energia para um sistema de spin 1/2. A energia de separação de Zeeman aumenta linearmente com o campo magnético aplicado. As transições entre dois estados de Zeeman podem ser induzidas pela energia electromagnética de frequência ν dada por $\nu = (\gamma/2\pi)B_0$.

Como nunca se estuda um momento nuclear singular mas um pequeno conjunto contendo um largo número de núcleos idênticos, e, conseqüentemente, uma magnetização macroscópica \vec{M} orientada ao longo de z, pode-se avaliar o comportamento de \vec{M} e os efeitos de relaxação, analisando algumas equações desenvolvidas por Bloch e, aproveitando as vantagens de simplificação dadas pelo uso do sistema de coordenadas rotativas.

Isto adequar-se-á ao tratamento do fenómeno de impulsos por estar quase que inteiramente ligado com a magnetização macroscópica \vec{M} .

2.2. Equações de Bloch e Sistema de Coordenadas Rotativas

2.2.1. Equações de Bloch

O movimento da magnetização macroscópica (Bloch, 1946) na presença de um campo magnético poderia ser explicado em termos de equações fenomenológicas. O ponto de partida é a equação clássica do movimento do momento angular no campo magnético \vec{B} ao qual não é especificada, à partida, qualquer direcção particular

$$d\vec{p}/dt = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.16)$$

A equação (2.16) mostra que a razão da mudança do momento do spin \vec{p} , dependerá do torque $\vec{\mu} \times \vec{B}$, exercido pelo momento magnético e pelo campo magnético (o movimento que resulta da equação 2.16 é a precessão sobre \vec{B} como indica a Fig.4.a)

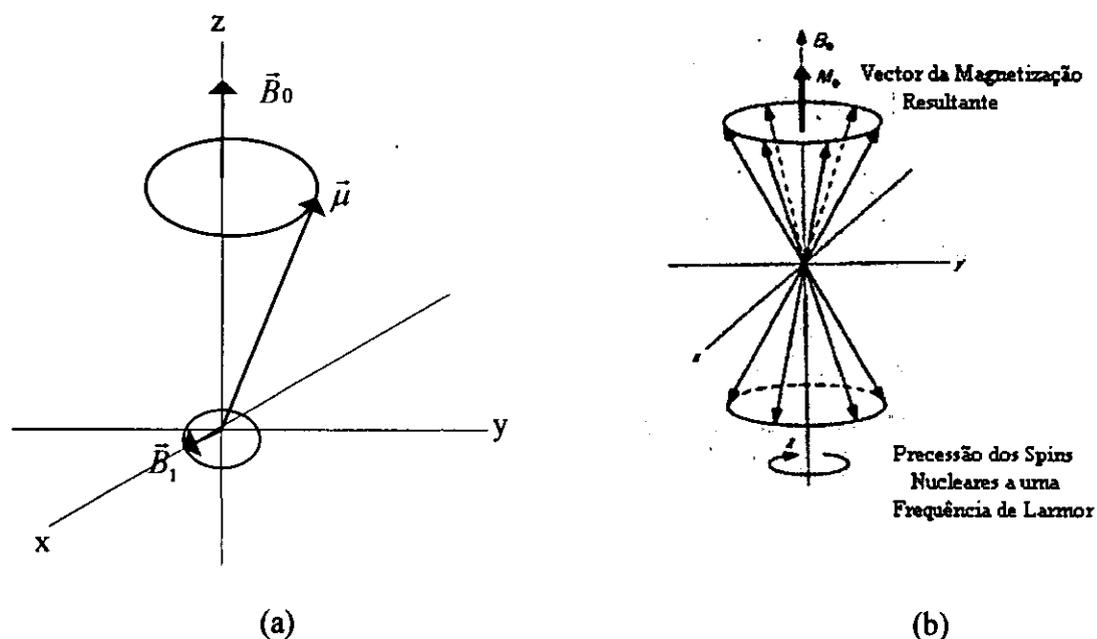


Fig.4. (a) Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ sobre o campo magnético fixo \vec{B}_0 . O campo de rádio frequência \vec{B}_1 precessa no plano xy . (b) Precessão de um conjunto de momentos nucleares idênticos de um núcleo com $I=1/2$. A magnetização macroscópica é orientada ao longo de \vec{B}_0 (eixo z) e tem um valor de equilíbrio igual a M_0 .

Multiplicando ambos lados da equação (2.16) por γ e recordando que $\vec{\mu} = \gamma\vec{p}$ obtêm-se:

$$d\vec{\mu}/dt = \gamma d\vec{p}/dt = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.17)$$

Se \vec{M} for o vector soma dos vectores $\vec{\mu}$ assim, somando a equação (2.17), vectorialmente, por todos vectores $\vec{\mu}$ obtêm-se a seguinte relação para a magnetização macroscópica

$$d\vec{M}/dt = \gamma\vec{M} \times \vec{B} \quad (2.18)$$

Pode se expandir o produto vectorial em termos de componentes ao longo dos três eixos cartesianos e os seus respectivos vectores unitários

$$\vec{M} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ M_x & M_y & M_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} = (M_y B_z - M_z B_y)\vec{i} + (M_z B_x - M_x B_z)\vec{j} + (M_x B_y - M_y B_x)\vec{k} \quad (2.19)$$

Em geral, \vec{B} nas equações (2.18) e (2.19) consiste tanto do campo aplicado \vec{B}_0 como do campo de radio-frequência (rf) \vec{B}_1 . Este último pode ser considerado como o campo de rotação no plano xy com uma frequência angular $\vec{\omega}$. Assim as componentes de \vec{B} são

$$B_x = B_1 \cos \omega t, \quad B_y = -B_1 \sin \omega t \quad \text{e} \quad B_z = B_0 \quad (2.20)$$

As equações (2.17 a 2.20) podem ser combinadas para darem três equações da dependência temporal das componentes de \vec{M}

$$\begin{aligned}
 d\vec{M}_x/dt &= \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \text{sen}\omega t) \\
 d\vec{M}_y/dt &= \gamma(M_z B_1 \text{cos}\omega t - M_x B_0) \\
 d\vec{M}_z/dt &= \gamma(M_x B_1 \text{sen}\omega t + M_y B_1 \text{cos}\omega t)
 \end{aligned}
 \tag{2.21}$$

As equações (2.21) não estão completas uma vez que não participam na relaxação¹. Bloch admitiu que as relaxações spin-rede² e spin-spin³ podiam ser tratadas como processos de primeira ordem com características temporais T_1 e T_2 respectivamente. M_x e M_y decaem retornando ao seu valor de equilíbrio térmico onde $M_x = 0$ e $M_y = 0$ enquanto que $M_z = M_0$. Assim, as equações finais de Bloch são:

$$\begin{aligned}
 d\vec{M}_x/dt &= \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \text{sen}\omega t) - M_x/T_2 \\
 d\vec{M}_y/dt &= \gamma(M_z B_1 \text{cos}\omega t - M_x B_0) - M_y/T_2 \\
 d\vec{M}_z/dt &= \gamma(M_x B_1 \text{sen}\omega t + M_y B_1 \text{cos}\omega t) - (M_z - M_0)/T_1
 \end{aligned}
 \tag{2.22}$$

T_1 e T_2 são frequentemente chamados de *tempos de relaxação longitudinal e transversal* respectivamente, uma vez que são tempos constantes de decaimento das componentes de magnetização ao longo e perpendicularmente ao campo \vec{B}_0 .

2.2.2. Sistema de coordenadas rotativas

No tratamento de técnicas de ondas pulsadas é muito conveniente referir-se ao movimento da magnetização não no sistema de coordenadas laboratoriais, mas sim no sistema de coordenadas que gira em torno de \vec{B}_0 na mesma direcção em que os momentos nucleares precessam. Este sistema de coordenadas é chamado *sistema referencial rotacional* ou simplesmente *sistema rotacional*.

Deste modo, para uma análise quantitativa do sistema, toma-se a equação básica do movimento de \vec{M} (equação 2.18), que é alterada no sistema rotativo. Para se derivar a equação básica no sistema rotativo primeiro faz-se a derivação temporal de \vec{M} em termos de componentes assim,

$$d\vec{M}/dt = \frac{\partial M_x}{\partial t} \cdot \vec{i} + M_x \frac{\partial \vec{i}}{\partial t} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \cdot \vec{j} + M_y \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \cdot \vec{k} + M_z \frac{\partial \vec{k}}{\partial t}
 \tag{2.23}$$

¹Relaxação é o processo de restabelecimento do equilíbrio.

²Relaxação spin-rede é a relaxação longitudinal.

³Relaxação spin-spin é a relaxação transversal.

$$= (\partial M_x / \partial \alpha \cdot \vec{i} + \partial M_y / \partial \alpha \cdot \vec{j} + \partial M_z / \partial \alpha \cdot \vec{k}) + (M_x \vec{\alpha} / \alpha + M_y \vec{\beta} / \alpha + M_z \vec{\gamma} / \alpha)$$

Como \vec{i} , \vec{j} e \vec{k} são vectores unitários as suas derivadas temporais são iguais a zero, i.é, não podem mudar os seus comprimentos mas somente podem girar. Matematicamente a rotação é descrita em termos do produto vectorial, donde segue que

$$\vec{\alpha} / \alpha = \vec{\omega} \times \vec{i}, \quad \vec{\beta} / \alpha = \vec{\omega} \times \vec{j} \quad \text{e} \quad \vec{\gamma} / \alpha = \vec{\omega} \times \vec{k} \quad (2.24)$$

A magnitude de $\vec{\omega}$ dá a frequência angular de rotação do vector unitário, enquanto que a direcção de $\vec{\omega}$ é a do eixo sobre o qual ocorre a rotação. Neste sistema, todos os três vectores giram com velocidade e direcção definidas pelo mesmo $\vec{\omega}$ desde que a equação (2.22) se torne em

$$\begin{aligned} (d\vec{M}/dt)_{lab} &= \partial \vec{M} / \partial \alpha + \vec{\omega} \times (M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k}) \\ &= (\partial \vec{M} / \partial \alpha)_{rot} + \vec{\omega} \times \vec{M} \end{aligned} \quad (2.25)$$

A derivada total representa todo o movimento de \vec{M} no sistema laboratorial (fixo), onde as derivadas parciais representam a dependência explícita de \vec{M} pelo tempo no sistema de coordenadas rotativas.

Se \vec{M} representa o vector magnetização então da equação (2.18) teremos

$$(d\vec{M}/dt)_{lab} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (2.26)$$

e da equação (2.25) teremos

$$(d\vec{M}/dt)_{rot} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \vec{\omega} \times \vec{M} \quad (2.27)$$

reorganizando os termos na equação (2.27) teremos

$$(d\vec{M}/dt) = \gamma \vec{M} \times \vec{B} + \gamma \vec{M} \times \vec{\omega} / \gamma = \gamma \vec{M} \times (\vec{B} + \vec{\omega} / \gamma) \quad (2.28)$$

O termo $\vec{\omega} / \gamma$ tem a dimensão de campo magnético e, pode ser considerado como campo "fictício" que surge pelo efeito de rotação. Pode-se escrever a equação (2.28) em termos de um campo efectivo

$$(d\vec{M}/dt)_{rot} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{ef} \quad (2.29)$$

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B} + \vec{\omega} / \gamma \quad (2.30)$$

As equações (2.29) e (2.30) dizem que as equações ordinárias do movimento aplicadas ao referencial laboratorial são também válidas no referencial rotacional. O \vec{B}_{ef} é definido na equação (2.28) em lugar de \vec{B} . Assim, no sistema rotacional a magnetização precessa sobre \vec{B}_{ef} .

Normalmente, interessa-se por um sistema que precessa numa frequência igual ou muito próxima à do campo de rf aplicado, \vec{B}_1 .

Nas condições de ressonância ($\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$), o campo magnético efectivo é igual a \vec{B}_1 e o momento magnético é um vector constante neste sistema de coordenadas.

2.3. Relaxação

O vector magnetização \vec{M} que faz um ângulo θ com o eixo z imediatamente depois da aplicação do impulso possui as seguintes componentes ao longo dos três eixos: $M_x=0$; $M_y = M_0 \sin\theta$; $M_z = M_0 \cos\theta$

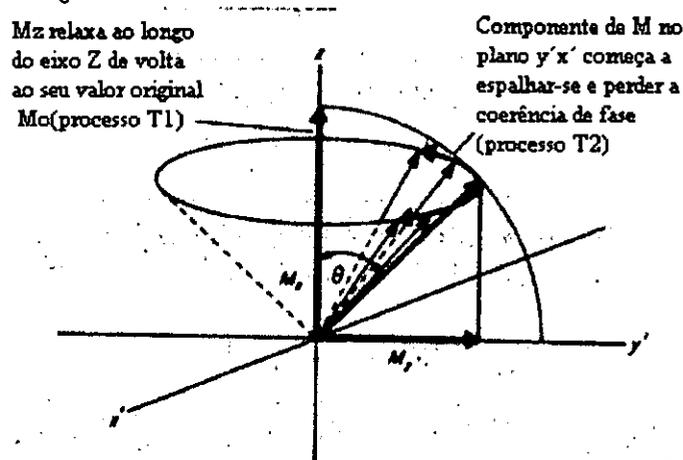


Fig.5 Mecanismos de relaxação

Basta que a r.f. seja retirada para que os spins perturbados comecem a voltar à sua posição de equilíbrio (relaxar), na qual \vec{M} se orienta ao longo do eixo z seguindo dois processos, a saber:

Primeiro: A componente de magnetização que permanece ao longo do eixo z relaxa, tomando o seu valor inicial M_0 segundo um decaimento exponencial caracterizado pelo tempo de relaxação T_1 . Este processo é denominado *relaxação spin-rede*, pois ele deve-se à perda de energia dos spins nucleares excitados para a rede molecular vizinha. O tempo T_1 é denominado *tempo de relaxação spin-rede*.

Se a magnetização inicial ao longo de z era M_0 e M_z a componente depois de se ter aplicado o impulso, notar-se-á que M_z retoma o seu valor original como se pode ver na fig.6.

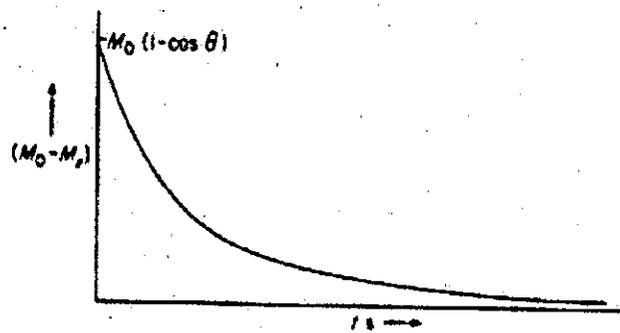


Fig.6. Relaxação ao longo do eixo z, relaxação spin-rede (Abraham et al. 1988).

Segundo: Os spins nucleares trocam energia entre si de modo que uns precessem mais rapidamente que ω_0 enquanto os outros são mais lentos. Este processo faz com que os spins comecem a espalhar-se pelo plano $x'y'$, perdendo a coerência de fase. Uma vez espalhados neste plano e porque a distribuição é simetricamente esférica, eles cancelar-se-ão mutuamente. Como o processo surge da redistribuição da energia entre os spins, o processo é denominado *relaxação spin-spin*. O seu decaimento exponencial é dado por $M_{y'(t)} = M_{y'(0)} \exp(-\frac{t}{T_2})$ onde T_2 é o tempo de *relaxação spin-spin*.

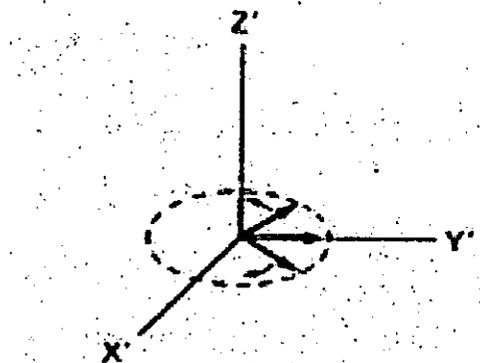


Fig.7. Relaxação Spin-Spin

2.3.1. Princípios básicos de medição dos tempos de relaxação

Antes da consideração das técnicas de medição dos tempos de relaxação, consideremos os princípios básicos necessários para uma boa compreensão.

a) Impulso de rádio-frequência

Nas experiências de RMN de onda pulsada a radiação de rádio-frequência (r.f.) é aplicada em forma de impulsos, quer dizer, a radiação é aplicada por um curto intervalo de tempo. Este impulso é caracterizado por uma amplitude e uma largura t_w que determina o ângulo através do qual o vector magnetização é afastado da direcção de equilíbrio e B_1 é a medida da energia devolvida à bobina da amostra. Veja a fig.8(b).

b) Sinal do decaimento de indução livre

Considere-se um sistema de referência num movimento de rotação a uma frequência de radiação de r.f. ao qual se chama de sistema rotativo. Neste sistema o impulso é aplicado ao longo do eixo x' enquanto a magnetização está orientada ao longo do eixo z' na direcção e sentido do campo estático B_0 em equilíbrio. O impulso de r.f. que se aplica é o impulso de 90° que desvia a magnetização por um ângulo de 90° da direcção de equilíbrio como se vê na fig.8(a). Os vectores momento magnético, spins do protão, que estão agora no plano $x'y'$, começam a desfazer-se como mostra na fig.8(c).

A bobina de RMN é geralmente colocada ao longo do eixo x' ou y' e sobre ela é induzida uma voltagem devido à precessão dos momentos magnéticos. A este sinal se chama de decaimento de indução livre (FID) porque é induzido depois de se desligar o impulso de r.f. fig.8(d). O sinal FID decai para zero com a constante de tempo designada por T_2 .

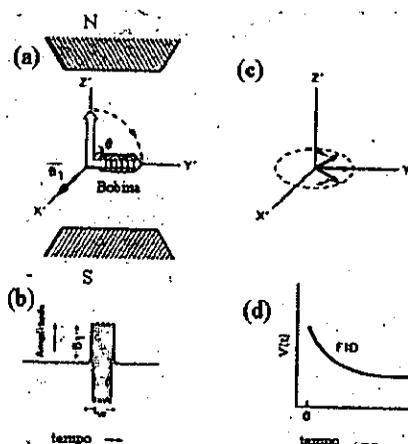


Fig.8. (a) Sistema de coordenadas tridimensional no sistema rotativo. O campo magnético estático encontra-se ao longo do eixo z' . O campo rf \vec{B}_1 é aplicado ao longo da direcção perpendicular à direcção do campo estático, i.e., no eixo x' . A bobina de RMN encontra-se na direcção do eixo y' . (b) Impulsos típicos de rf observados num osciloscópio. (c) Precessão livre de spins nucleares no plano $x'y'$ do referencial rotacional. (d) Sinal típico de decaimento de indução livre.

c) Modo de ajustamento dos impulsos

O impulso de 90° é ajustado de dois modos: 1º começa-se de $t_w=0 \mu s$ e aumenta-se até que se atinja o primeiro máximo no sinal FID que corresponde ao impulso 90° . 2º Alternadamente, pode-se ajustar t_w para corresponder a um impulso de 180° e acertar a largura do impulso para ser metade deste valor para obter um impulso de 90° . O impulso de 180° é caracterizado por um sinal zero na bobina localizada no plano $x'y'$. Começa-se por $t_w=0$ e vai-se aumentando paulatinamente até que o sinal FID seja nulo no plano. A este impulso de largura t_w se designa por impulso de 180° .

d) Sinal do eco de spin

Quando se aplica um impulso de 90° ao sistema de spin e depois de um certo intervalo de tempo τ se aplica um impulso de 180° , os spins que precessam numa frequência de Larmor formam uma magnetização resultante.

Esta magnetização é refocada ao longo do eixo y' no tempo 2τ . O sinal que surge devido a esta refocagem é denominado *eco de spin* (Hahn 1950). Este sinal pode ser considerado como sendo a soma de dois sinais FID "back-to-back".

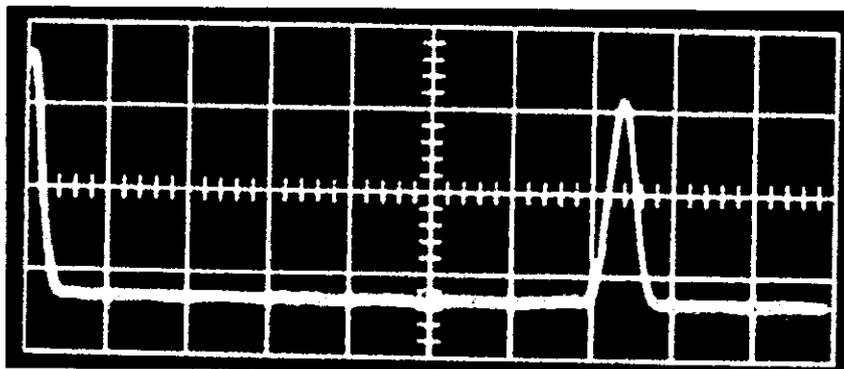


Fig.9 Sinal FID "back to back"

2.4. Técnicas de Medição

2.4.1. Tempo de relaxação spin-rede

Existem muitas seqüências de medição de T_1 mas por uma questão de opção aqui será tomada apenas em consideração a seqüência de inversão e reconversão (Beall et al.1984). Nesta técnica, aplica-se primeiro o impulso de 180° que prepara o sistema de spin, desviando a magnetização de 180° da direcção de equilíbrio térmico, isto é, da direcção de B_0 . O segundo impulso de r.f., aplicado depois de um certo intervalo de tempo τ , é usado para monitorar a magnetização formada ao longo do eixo z' depois deste intervalo de tempo. Esta seqüência é repetida em períodos de tempo maiores que $5T_1$. A amplitude do FID é medida depois da aplicação do impulso de 90° na seqüência. A fig.10(a) mostra a seqüência esquemática de inversão e reconversão e a fig.10(b) mostra a magnetização formada em função de τ .

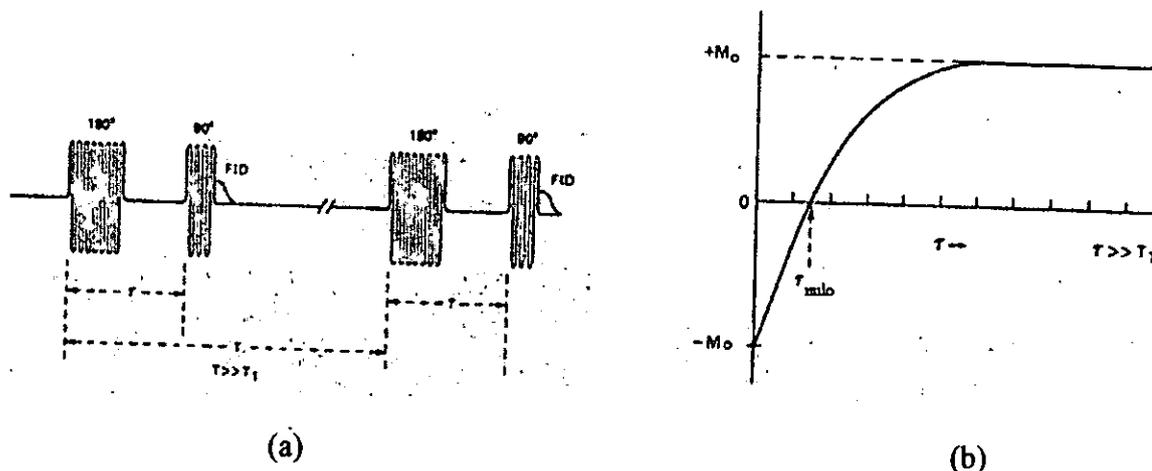


Fig. 10. (a) Seqüência de inversão e reconversão. (b) Magnetização em função de τ na seqüência de restabelecimento inverso.

Como o impulso de 180° inverte a magnetização, M_0 é negativo mas, depois começa a relaxar tomando o seu valor inicial para $\tau \gg T_1$. Esta situação pode ser descrita da seguinte maneira:

$$M_{z(\tau)} = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (2.31)$$

2.4.1.1. Análise dos dados

A maneira mais simples de calcular o valor de T_1 a partir dos valores medidos de $M_{z(\tau)}$ neste método, é observar o valor de τ para o qual o sinal depois do impulso de 90° se torna zero e é designado por τ_{nulo} , veja a fig.10(b). T_1 pode ser obtido pela expressão:

$$\tau_{nulo} = 0,693 T_1 \quad (2.32)$$

Embora esta via seja mais rápida, para se obter um valor de T_1 mais exacto, não é a mais recomendada. Todavia, a determinação de T_1 a partir de τ_{nulo} ajuda o operador a determinar o período correcto a ser usado entre as excursões de M_z . Os dados $M_{z(\tau)}$ determinados para valores de τ diferentes podem ser representados no gráfico semi-logarítmico de

$$\left[M_0 - M_{z(\tau)} \right] \quad (2.33)$$

ou

$$\left[1 - \frac{M_{z(\tau)}}{M_0} \right] / 2 \text{ versus } \tau \quad (2.34)$$

isto significa que a equação 2.31 pode ser escrita da seguinte maneira

$$M_0 - M_{z(\tau)} = 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad (2.35)$$

Normalmente, o tratamento dos dados é feito num computador ou numa calculadora que tenha um programa estatístico e T_1 é obtido pela inclinação da linha recta da equação acima. A fig.11 mostra um gráfico típico obtido através da equação $\left[1 - \frac{M_{z(\tau)}}{M_0} \right] / 2$ para um sistema biológico arbitrário mas também, pode ser obtido através de uma curva exponencial num computador.

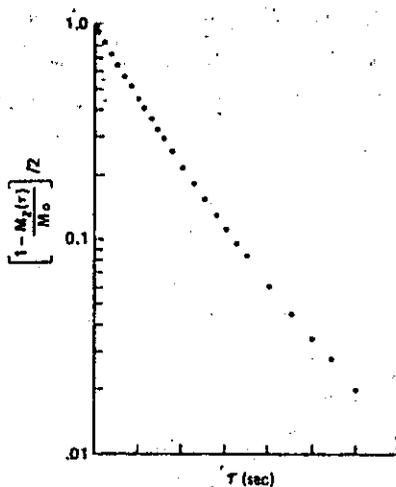


Fig.11. Gráfico de $\left[1 - \frac{M_{z(\tau)}}{M_0} \right] / 2$ versus τ para a determinação de T_1 , de acordo com a sequência 180° - τ - 90° , para água nos tecidos e células. Este gráfico é para um sistema biológico arbitrário.

2.4.1.2. Modos de evitar erros sistemáticos (Beall et al. 1984)

1.a) Posicionar a amostra na parte mais homogénea da r.f. e dos campos magnéticos estáticos.

b) Ajustar com exactidão o impulso de 180° .

c) Se houver dificuldades em conseguir um valor zero do sinal FID a partir do impulso de 180° , remova a amostra e reajuste a sua posição na bobina de modo que ela fique na parte mais homogénea da r.f. (B_1) e do campo magnético estático B_0 .

2. É preciso fazer uma medição exacta de M_0 , determinando tantas vezes quantas for possível, de preferência no início, no meio e no fim da medição. Para cada medição de $M_z(\tau)$ seria ideal determinar M_0 .

3. Para aumentar em três ou quatro vezes T_1 com vista a ter uma medição exacta de T_1 use valores de τ .

4. Se se usar um díodo detector, verificar se este está calibrado.

5. Enquanto se estiver a ajustar a largura do impulso de 180° , verifique se a fase de r.f. está correctamente colocada, antes de ajustar t_w . Pois, de contrário, haverá falhas no acerto do impulso de 180° .

2.4.1.3. Vantagens e desvantagens

Tem como vantagem o facto de poder-se obter mais pontos de dados que levem a uma boa exactidão nas medições. A desvantagem desta técnica é que leva muito tempo do que o da variação da magnetização de $-M_0$ para $+M_0$ pois, é preciso esperar $5T_1$ entre pares de impulsos.

2.4.2. Tempo de relaxação spin-spin

Basicamente existem três sequências de medição do tempo de relaxação T_2 . A constante de decaimento T_2^* do sinal FID inclui contribuições do tempo de relaxação natural T_2 e da não homogeneidade do campo magnético ΔB_0 :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \quad (2.36)$$

Nos líquidos e nos sistemas biológicos tais como tecidos, células e organelos, o tempo de relaxação spin-spin não pode ser obtido através do FID por causa da não homogeneidade do campo.

As medições de T_2 são consideravelmente mais difíceis de fazer do que as de T_1 uma vez que a não homogeneidade do campo magnético pode contribuir consideravelmente no tempo de relaxação spin-spin aparente, T_2^* . O tempo de reacção do dispositivo usado à presença do sinal (tempo morto) é uma outra dificuldade com que se depara. É na tentativa de contornar estas dificuldades que foram desenvolvidas sequências de impulsos tais como as de eco de spin, Carr-

Purcell e as de Carr-Purcell e Meiboom-Gill. A sequência de eco de spin tem sido aplicada para se obter uma linha estreita e de alta qualidade do espectro.

2.4.2.1. Técnica de eco de spin (Hahn)

Olhando atentamente para a fig.8(d) da secção 2.3.1., constata-se que o sinal F.I.D. é registado depois de um certo intervalo de tempo denominado *tempo morto*. É, pois, com o objectivo de eliminar este tempo morto que se aplicam as técnicas de eco de spin que também contribuem grandemente para a redução dos efeitos da difusão. A fig.9 é um exemplo ilustrativo do eco de spin e da forma como este elimina por completo o *tempo morto*.

Na sequência básica do eco de spin é aplicado inicialmente o impulso de 90° ao sistema de spins. Uma vez no plano $x'y'$, os spins começam a *espalhar-se* e a *perder coerência de fase* devido a relaxação spin-spin e a não homogeneidade do campo magnético, respectivamente.

Considere um núcleo *a* numa parte da amostra em que o campo magnético local é ligeiramente mais forte que o seu valor médio. Este núcleo precessará um pouco mais rápido que a maioria dos núcleos. Analogamente, considere o núcleo *b* numa parte da amostra em que o campo magnético é ligeiramente fraco que o seu valor médio e que irá precessar ligeiramente lento. Assim, se se esperar um tempo τ , a não homogeneidade do campo magnético irá produzir um espalhamento dos spins durante este tempo. Se for aplicado um segundo impulso de 180° , depois de τ , os vectores da magnetização serão flectidos de modo que o núcleo lento *b* encontrar-se-á na dianteira do vector da magnetização principal enquanto que o núcleo *a* estará atrás de *b*. Consequentemente, no tempo τ s depois da aplicação do impulso de 180° (2τ s depois do impulso inicial de 90°), o núcleo *a* será de novo alcançado pelo vector da magnetização principal que, à sua volta, se terá encontrado com o núcleo *b* comandando a refocagem dos spins e a formação do eco de spin. Assim, o eco de spin é observado no tempo 2τ . Veja a fig.12.

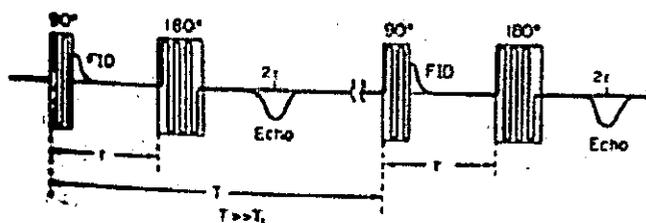


Fig.12. Sequência de impulsos de eco de spin de Hahn.

O eco será negativo se for usada uma detecção sensível à fase. Se se usar um diodo de detecção o eco será positivo. A amplitude do eco $M(2\tau)$ é medida para diferentes valores de 2τ e decai como função de 2τ de acordo com a equação:

$$M(2\tau) = M_0 \left[\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \right] \quad (2.37)$$

Na técnica de Carr-Purcell (CP) a amplitude do eco $M(\tau)$ é dada por:

$$M(\tau) = M_0 \left[\exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^2 t\right) \right] \quad (2.38)$$

onde γ é a razão giromagnética, D é a constante de auto-difusão do núcleo no gradiente do campo e G é o gradiente do campo originado pela não homogeneidade do campo. Para eliminar a contribuição do segundo termo, que surge devido à difusão, no expoente é preciso encurtar o τ . Assim, T_2 determina-se medindo a amplitude dos ecos sucessivos e fazendo o gráfico amplitude do eco versus tempo.

Esta técnica é relativamente mais rápida pois, observa-se um trem de impulsos de uma só vez mas, em contrapartida, os impulsos de 180° devem ser colocados com muito cuidado uma vez que os efeitos de acumulação das ligeiras falhas de colocação causariam erros na determinação de T_2 .

2.4.2.3. Técnica de CP-Melboom-Gill (CPMG)

Esta é essencialmente a mesma que a de CP, sendo a única diferença o facto de se introduzir o mesmo impulso na sequência. Por exemplo, no eixo x' é aplicado apenas o impulso de 90° enquanto no eixo y' é aplicado apenas o de 180° . Quando os impulsos de 180° são aplicados com este deslocamento de fase, todos os ecos formam-se ao longo de y' . O resultado disto é que todos os ecos com número par têm a mesma amplitude, enquanto os dos ímpares possuem amplitudes ligeiramente reduzidas. A determinação de T_2 é feita através da medição da amplitude dos ecos como função de t e é obtido da mesmíssima maneira como na técnica de CP.

A técnica de CPMG tem a vantagem de eliminar os efeitos da difusão mas em termos de rapidez é como a técnica de CP. A sua desvantagem reside na necessidade de uma razão campo/frequência muito estável. Também precisa de instrumentos electrónicos extras que introduzam uma diferença de fase.

2.4.2.4. Como evitar erros sistemáticos na medição de T_2 (Abraham *et al.* 1988)

1. É preciso ajustar cuidadosamente o impulso de 180° para obter uma medição exacta de T_2 .
2. Enquanto ajusta o impulso de 180° , verifique se a fase de r.f. está correctamente colocada antes de ajustar t_w .
3. Use espaços de pelo menos $5T_1$ quando estiver aplicando as técnicas de CP ou de CPMG.
4. Coloque a amostra na parte mais homogénea do campo permanente, no centro de r.f. da bobina da amostra, de tal modo que o campo de r.f., B_1 , seja homogéneo.

2.5. Deslocamento Químico

Quando uma molécula que contém núcleos em observação é localizada num campo magnético os electrões constituintes protegem os núcleos da acção do campo magnético externo. O campo B_0 no núcleo não é igual ao campo aplicado B_{ext} e se o fosse, detectaríamos apenas um pico de absorção de núcleos de uma certa espécie, apesar do seu ambiente químico. Esta diferença dos campos é proporcional ao campo magnético aplicado e é denominada *protecção nuclear*. Assim, o campo magnético no núcleo é dado pela equação:

$$B_0 = B_{ext}(1 - \sigma) \quad (2.39)$$

onde σ é a constante de protecção nuclear. A protecção em relação aos núcleos de referência é denominada *deslocamento químico* (Shoolery 1978). Este é sempre medido com a ajuda de um composto de referência conveniente. O composto pode ser externo, por exemplo, contido num tubo capilar localizado na bobina da amostra mas também, existem as chamadas referências internas nas quais um composto é adicionado na solução investigada, ou num caso em que o pico do próprio solvente pode servir de referência. O deslocamento químico é definido pela expressão

$$\delta = \frac{B_r - B_a}{B_r} 10^6 \text{ ppm} \quad (2.40)$$

onde B_r e B_a são campos de núcleos de referência e da amostra, respectivamente. Mas a partir da equação $\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$, a equação anterior pode ser escrita em termos de frequência do seguinte modo:

$$\delta = \frac{\nu_a - \nu_r}{\nu_0} \times 10^6 \quad (2.41)$$

onde ν_a , ν_r e ν_0 são frequências dos núcleos da amostra, de referência e frequência do oscilador, respectivamente.

O deslocamento químico dado em unidades de ppm é, de facto, o parâmetro nuclear que depende apenas das condições da amostra (solvente, concentração, temperatura) e não da frequência do espectrómetro.

2.6. Técnicas Pulsadas das Transformações de Fourier

2.6.1. Análises de Fourier

As análises de Fourier (A.F.) constituem uma técnica matemática que permite separar ondas de forma complexa em seus componentes espectrais (Farrar e Becker 1971). A forma de onda complexa, medida em função de tempo, é frequentemente chamada *domínio da função temporal*, enquanto o espectro correspondente é chamado *domínio da função de frequência*.

Vê-se, portanto, que usando o princípio das A.F. é possível transformar dados dum domínio para o outro. Por esta razão, também se pode fazer uso desta técnica para determinar as

características das frequências de RMN e intensidades dos seus espectros que estão presentes no momento de resposta do sistema nuclear de spin sujeito a um impulso de r.f.

A função $f(t)$ pode ser expressa como uma série de Fourier, isto é, como uma série infinita de senos e cosenos.

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(n\pi/T)t + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \text{sen}(n\pi/T)t \quad (2.42)$$

Esta expressão é válida no intervalo $-T \leq t \leq T$ e os coeficientes A_n e B_n são determinados por meio da derivação. Se a função $f(t)$ for simétrica ou par, os coeficientes B_n serão iguais a zero e apenas as séries de cosenos existirão. Se a função $f(t)$ for anti-simétrica, existirão apenas as séries de senos.

Nas técnicas de ondas pulsadas, o exemplo da onda quadrada torna-se pertinente pois, o impulso é gerado pela rápida ligação do oscilador de r.f., de tal modo que o envelope da energia de r.f. que atinge a amostra tem a forma muito aproximada à da meia onda positiva.

Se fosse permitido ao oscilador operar continuamente, como acontece no caso das experiências de RMN de ondas contínuas, apenas a sua frequência monocromática ω_0 alcançaria a amostra mas, a rápida ligação gera componentes de Fourier que se adicionam ou se subtraem desta frequência básica, o que faz com que a amostra receba frequências de banda que cobrem aproximadamente o diapasão $\omega_0 = \pm 1/t_w$, onde t_w é o comprimento do impulso.

Para que a variável "t" possa ir até ao infinito, torna-se pertinente a definição das transformações de Fourier da função $f(t)$ em termos de integrais da seguinte maneira:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.43)$$

onde ω é uma frequência angular, $\omega = 2\pi\nu$, e $i = \sqrt{-1}$. Pode-se mostrar que a relação inversa da equação (2.41) é:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (2.44)$$

A exponencial imaginária nas equações acima inclui ambas contribuições de seno e coseno mas, as transformações de Fourier de senos e cosenos podem ser definidas, respectivamente, assim:

$$S(\omega) = 2 \int_0^{\infty} f(t) \text{sen}(\omega t) dt \quad (2.45)$$

$$C(\omega) = 2 \int_0^{\infty} f(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.46)$$

2.6.2. Transformações de Fourier

O sistema de spin nuclear que mostra apenas uma linha simples de Lorentz numa frequência de varrimento dum espectro ordinário de RMN, dá um simples decaimento exponencial de indução livre seguindo o impulso de 90°. A exponencial no domínio temporal e a Lorentziana no domínio de frequência são transformações de Fourier uma da outra, expressas matematicamente assim:

$$\frac{T_2}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2} = \int_0^{\infty} \exp(-t/T_2) \cos(\omega - \omega_0)t dt \quad (2.47)$$

O membro esquerdo desta equação representa a função Lorentziana que proporciona o modo de absorção proveniente da solução das equações de Bloch. Enquanto o membro direito é o decaimento exponencial do sinal FID que providencia o modo de dispersão, frequentemente melhor que o de absorção. Se o decaimento de indução livre contém contribuições de ressonância do núcleo observado, então não se terá uma simples exponencial mas cada linha espectral será modulada.

Se houver muitas linhas a modulação ou frequência de "ringing" interfere com cada uma para produzir um interferograma. Para um multipletto simples o interferograma é um modo de batimentos regulares como se vê na fig. 16(a) com os batimentos relacionados reciprocamente com as diferenças de frequências nos espectros. Para um espectro complexo o interferograma do FID é também complexo, veja a fig. 16(b), e não é possível analisar por meio da observação, mas aplicando transformações de Fourier, pode-se obter um FID que, seguindo um impulso de 90°, dá um verdadeiro espectro de RMN.

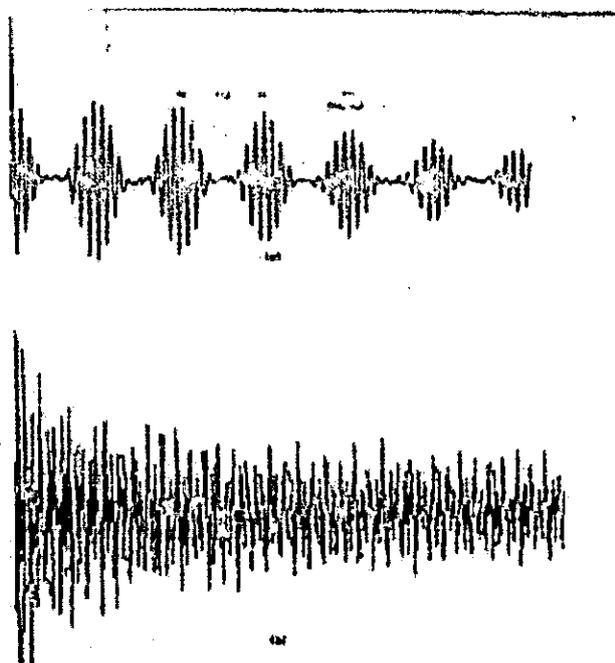


Fig. 16. Interferogramas do FID (Thomas C. Farrar e Edwin D. Becker 1971)

3. APLICAÇÕES

3.1. Na Pesquisa Alimentar

Como a água está presente em quase todos os alimentos com maior ou menor quantidade, jogando, por isso, um papel muito importante na influência da estrutura dos alimentos, textura e estabilidade, não será surpresa para ninguém que a interacção da água com proteínas, polissacarídeos, e pequenas moléculas seja o topo central de importância capital na ciência alimentar (Belton e Colquhoun 1990).

a) Uma das primeiras aplicações das técnicas de RMN foi a medição do conteúdo da água nos alimentos (Mathur-de vre 1979) e, desde então, tornou-se num dos métodos mais populares para o estudo do estado da água nos alimentos e matérias primas.

A RMN sendo um método não destrutivo e não invasivo, leva uma série de vantagens sobre as técnicas clássicas de determinação do estado da água e, não só determina a água presente nos tecidos, como também o comportamento fisiológico destes, o seu estado e a sua variação com a pressão (Mathur-de vre 1979). Os parâmetros mais frequentemente usados são os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) do próton. Todavia, uma informação mais útil pode ser obtida a partir da RMN do 2D e do ^{17}O . Uma das características básicas da relaxação, também aplicada nos tecidos biológicos, é o facto de que a relaxação transversal é mais rápida que a relaxação longitudinal. E, no caso da água nos alimentos é muito mais rápida que na água pura, envolvendo, frequentemente, um comportamento de relaxação multi-exponencial.

A maior popularidade deste método provém da sua aparente simplicidade com que se pode obter uma informação quantitativa ligada com a proporção relativa entre a água "limitada" e a "livre" quando é observada uma relaxação multi-exponencial. Medições de RMN a temperaturas baixas também podem ser feitas e usadas para estimar a quantidade da água "limitada". Como a temperaturas baixas a água congela-se, mas uma porção, a identificada como sendo a água "limitada", não se congela, esta dá-nos um sinal de RMN (Belton e Colquhoun 1990).

b) Uma das técnicas que permitem fazer o estudo do estado do amendoim (Maphossa e Halse 1996) por meio da auto-difusão restrita que ocorre de forma natural no óleo contido, é a técnica de impulsos de gradientes de campo do eco de spin em RMN (PFG-SE). Esta técnica e a de CPMG permitem uma determinação rápida e não destrutiva.

Para a recolha de dados experimentais a serem introduzidos na equação geral da auto-difusão do líquido confinado numa cavidade esférica, usa-se um modelo de distribuição de dois tamanhos de gotas. Cerca de aproximadamente 60% de óleo está confinado em gotas de raio igual a $1.6 \mu m$ aproximadamente e o resto em gotas muito pequenas de cerca de aproximadamente $0.1 \mu m$. O amendoim é um sistema heterogéneo, com fases sólidas (proteínas e carboidratos) e líquidas (humidade e óleo), é uma das maiores fontes de óleo vegetal. Este óleo é guardado como corpos intra-celulares numa forma discreta de gotas intrínsecas. Assim torna-se deveras importante ao produtor conhecer muito bem o conteúdo de óleo e a distribuição dos tamanhos das gotas no amendoim seleccionado. As experiências realizadas (Maphossa e Halse 1996) permitiram observar que o óleo dentro do amendoim possui um comportamento de auto-difusão restrita para o tempo de difusão maior que quase 40ms. Tanto no amendoim maduro como no imaturo a auto-difusão mostra que o conteúdo de óleo e o tamanho das gotas de óleo aumenta significativamente. No estragado, a

microestrutura das paredes celulares de óleo sofre uma deformação parcial e as gotas de óleo vizinhas juntam-se formando gotas maiores.

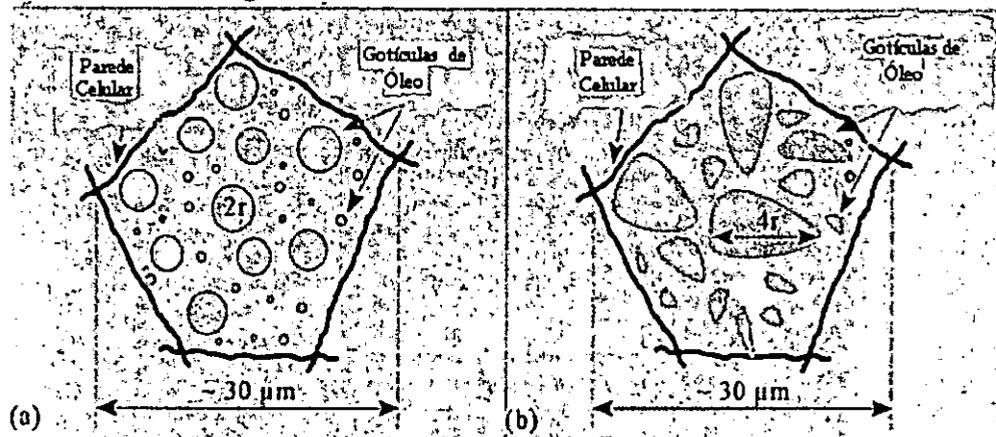


Fig.17. Dois modelos de distribuição de esferossomas "gotas" para a) sementes maduras e imaturas e, b) semente estragada "doentia". (Maphossa e Halse 1996)

Portanto, pode-se ver que os parâmetros de auto-difusão podem ser usados na selecção do amendoim de boa qualidade.

c) O desenvolvimento rápido das técnicas não destrutivas de RMN para a determinação do conteúdo de óleo e da proteína nas sementes das plantas e outros materiais orgânicos atraiu recentemente uma grande atenção de muitos cientistas (Rutar *et al.* 1980). O problema da determinação rápida e não destrutiva da quantidade de óleo e da sua qualidade com que as técnicas clássicas se defrontavam, foi resolvido com maior sucesso aplicando a espectroscopia de RMN do protão e do ^{13}C em impulsos. Esta técnica é agora usada na produção de plantas com altos conteúdos de óleo bem como nos processamentos industriais de óleo e alimentos.

Considerando, agora, a aplicação da técnica de rotação da amostra do protão enriquecido num ângulo mágico, na determinação do conteúdo proteico da amostra orgânica heterogénea do feijão e da farinha de trigo. O ângulo mágico $54^{\circ} 44'$ de rotação da amostra em relação ao eixo do campo magnético permanente tira a parte anisotrópica do tensor do deslocamento químico enquanto a sua parte isotrópica permanece inalterada. Esta técnica é denominada *técnica de rotação num ângulo mágico do protão enriquecido* e, normalmente, é designada pela sigla inglesa PE-MAS (proton-enhanced magic angle sample spinning). As linhas de ressonância são mais estreitas e o espectro é bem resolvido, tornando a análise quantitativa do conteúdo proteico mais fácil do que sem o MAS. A fig.18 mostra os espectros de feijão e farinha de trigo obtidos por este método.

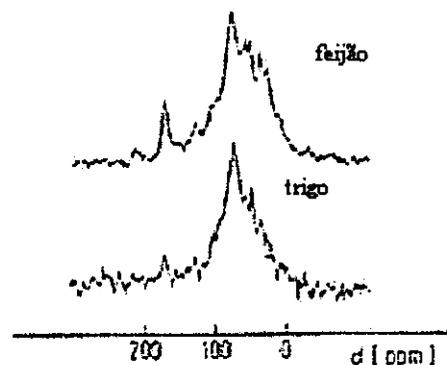


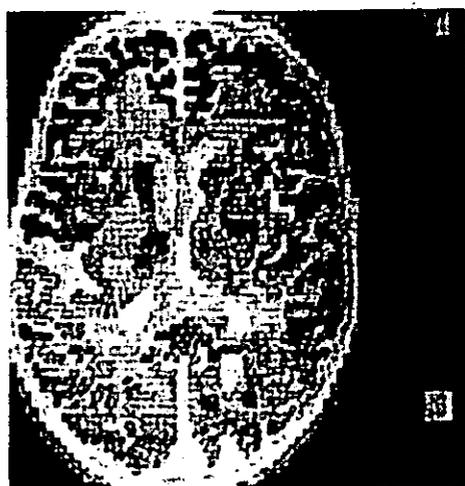
Fig.18. Espectro do protão ^{13}C , usando a técnica de rotação da amostra num ângulo mágico, no feijão e na semente de trigo. (Rutar e Blinc 1980)

O sinal de proteína carbonil a 175 ppm possui uma boa resolução e pode ser usado como indicador do conteúdo protéico da amostra investigada. Deste modo a espectroscopia de PE-MAS possui um grande valor potencial para uma determinação rápida e não destrutiva do conteúdo proteico em materiais sólidos orgânicos incluindo sementes intactos.

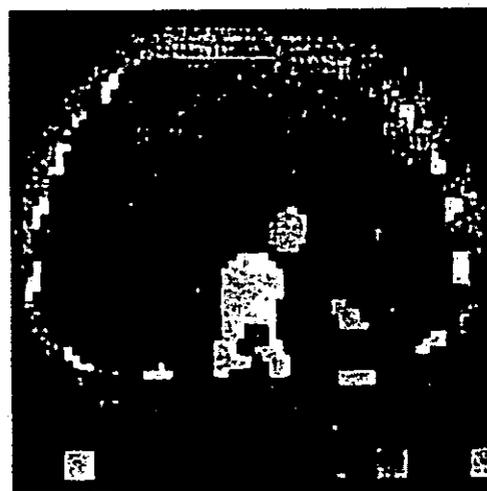
3.2. Na Biologia e Medicina

a) Na Biologia. O estudo de estruturas macroscópicas em materiais biológicos não pode ser feito ordinariamente com técnicas de RMN convencionais pois, cada porção do material ressonante na amostra não é apenas definido pelos campos magnéticos. Como forma de ultrapassar este obstáculo, aplicam-se gradientes de campos magnéticos lineares com irradiações de r.f. convenientes, tornando possível apenas a fixação de campos e, conseqüentemente, das frequências a todos os pontos da amostra (Mansfield e Pykett 1977). O sinal de RMN proveniente de uma região localizada da amostra está directamente ligado com a densidade dos spins móveis naquele ponto. Um conjunto regular de tais pontos é usado para formar uma imagem visual do objecto. Através de spins móveis temos em mente os prótons contidos na água "livre" ou "quase-livre", na gordura ou óleo distribuído pelas regiões de tecidos leves num material biológico, embora se possam observar outros núcleos se a sensibilidade não for boa. Portanto, aqui da mesma maneira que na medicina, usam-se as tais chamadas técnicas de **Imagens em RMN**.

b) Na Medicina. A aplicação dos métodos de RMN em Medicina reveste-se de grande importância para o homem pois, para além de permitir a obtenção de imagens de boa qualidade, não precisam de campos fortes como no caso dos raios-x, não prejudicando, de forma alguma o paciente. Podendo submeter o paciente tantas quantas vezes for necessário a exames médicos com essas técnicas, sem que para tal se corra nenhum risco. Aplica-se o método das Imagens em RMN que consiste na produção da distribuição das imagens numa secção transversal na região da cabeça e no resto do corpo, medindo o conteúdo da água nos vários tecidos humanos (Mansfield e Pykett 1977) e detalhes morfológicos obtidos das imagens da secção transversal dos raios-x e secção transversal das fotos anatómicas. As fig. 19 (a) e (b) mostram, respectivamente, as imagens de uma secção transversal da cabeça e uma secção transversal do resto do corpo.



(a)



(b)

Fig. 19. Distribuição da água nas secções anatómicas humanas. (a) Secção transversal da cabeça e (b) Secção transversal do corpo imediatamente abaixo do diafragma. (Mansfield e Pykett 1977).

A distribuição das imagens da água produzidas confirma a expectativa de que a água fornecerá apenas imagens anatómicas reconhecíveis de tecidos normais e dos órgãos em causa. E como se sabe que as condições patológicas afectam o equilíbrio da água e a sua distribuição no corpo, espera-se que os mapas de tais conteúdos da água ajudem na detecção e no diagnóstico de doenças. Isto torna-se particularmente mais útil ainda quando as tais mudanças no conteúdo da água são localizadas em órgãos específicos ou regiões de tecidos como nos casos de tumores, edemas, hemorragias, etc..

4. MONTAGEM E TESTE DO ESPECTRÓMETRO DE RMN DE ONDA PULSADA E TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER

Antes de se montar o espectrómetro foi necessário transportar o magnete permanente do Departamento de Química para o Departamento de Física e proceder à sua recuperação. Depois seguiu-se a construção da sonda, montagem e teste do espectrómetro. Do teste que se fez verificou-se que ele exibía um envelope de sinais típico mas, com uma amplitude muito pequena, o que nos leva a crer que a parte do programador denominada porta de radio-frequências e que deve conduzir o transmissor, não deve estar em boas condições. Esta parte possui ainda um oscilador de radio-frequências (rf) muito estável que funciona continuamente como uma onda e, possui também um interruptor de rf que se liga com a presença do campo e se desliga no caso contrário.

Portanto, a primeira hipótese a considerar é que, provavelmente, o programador não esteja a desempenhar o seu papel de condutor do transmissor, por um lado. Por outro lado, o transmissor tem a tarefa de amplificar o sinal que recebe do programador. Então, se se considerar que o programador esteja operacional, resta uma segunda hipótese que é a de admitir que o transmissor não esteja a funcionar convenientemente, pois o sinal não é amplificado. Estas hipóteses precisavam ser confirmadas mas porque não se dispunha do respectivo catálogo, tal não foi possível. Perante esta situação a equipa de trabalho decidiu avançar com a construção do espectrómetro de eco de spin.

Propositadamente, não se apresenta aqui o diagrama em blocos do espectrómetro pois, apresenta-se similar ao do espectrómetro que a seguir se apresenta.

5. CONSTRUÇÃO DO ESPECTRÓMETRO DE ECO DE SPIN

Graças à electrónica do estado sólido, foi possível produzir-se um espectrómetro de RMN de onda pulsada, simples e barato que pode ser usado como um instrumento muito importante e efectivo para o ensino-aulas laboratoriais (Muller et al.1973). Este aparelho permite compreender razoavelmente os sinais de RMN em impulsos e o "display" do eco de spin é uma exibição viva do magnetismo nuclear e ressonância magnética. Com ele pode-se realizar uma série de experiências incluindo as medições dos tempos de relaxação. Desta maneira, mostra-se facilmente as constantes de tempo das equações de Bloch e, com um par de gradientes das bobinas pode-se medir as constantes de auto-difusão.

5.1. Diagrama em Blocos

Para a obtenção do sinal de RMN é necessário aplicar, sobre um sistema de spins nucleares, um campo magnético constante \vec{B}_0 que provoca o afastamento entre níveis energéticos (afastamento de Zeeman) e um campo rf, \vec{B}_1 que estimula as transições entre esses níveis. Deste modo, para a observação de um sinal de RMN são necessários os dispositivos indicados no diagrama em blocos, fig. 20.

Como se pode ver na fig.20, o aparelho é constituído por fontes de campos magnéticos constante e variado, \vec{B}_0 e \vec{B}_1 respectivamente (electromagneto e sintonizador), um dispositivo que transforma a energia das transições quânticas em sinais rf (bobina da amostra), amplificador (pré-amplificador e receptor), transmissor, temporizador e osciloscópio.

A bobina da amostra é colocada entre os pólos do electromagneto alimentado por um gerador de 50V. O osciloscópio é ligado ao "Temporizador" e ao "Amplificador".

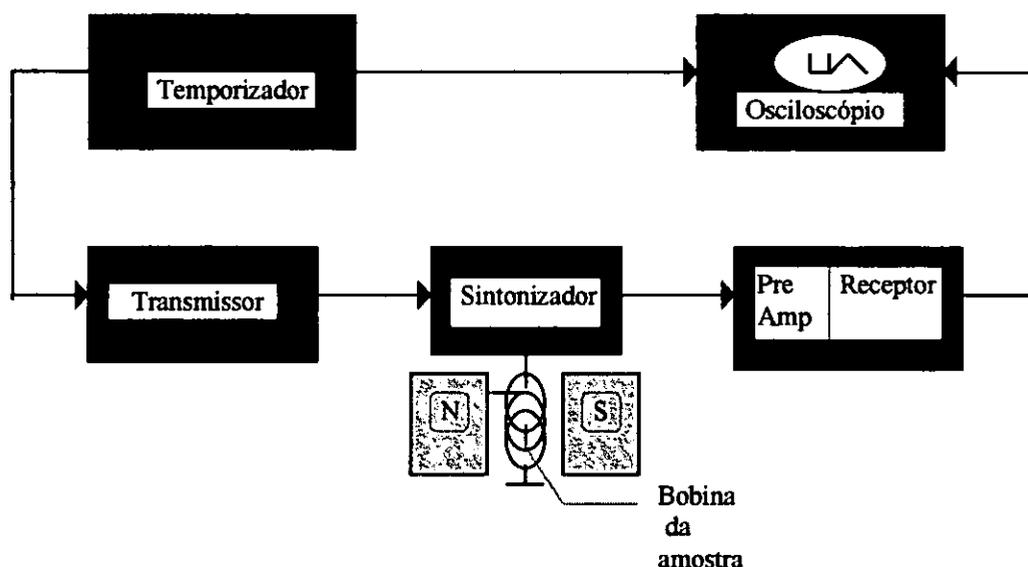


Fig.20. Diagrama em blocos do espectrómetro de eco de spin

A Fig.21 dá uma representação simbólica do envelope de impulsos de r.f. e dos sinais

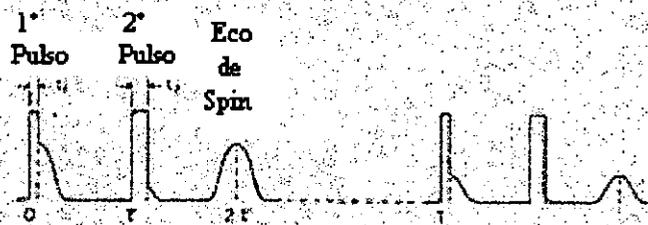


Fig.21. Temporização da sequência de impulsos e sinais de RMN. Valores típicos para a obtenção do eco de spin com impulsos de $\pi/2$ e π ($t_1=10\mu\text{s}$, $t_2=19\mu\text{s}$, $\tau=0.5\text{ ms}$ e $T=0.1\text{ s}$)

nucleares de transição. Mostra ainda as instruções de cronometragem do programador de impulsos (Temporizador) que deve alimentar o transmissor.

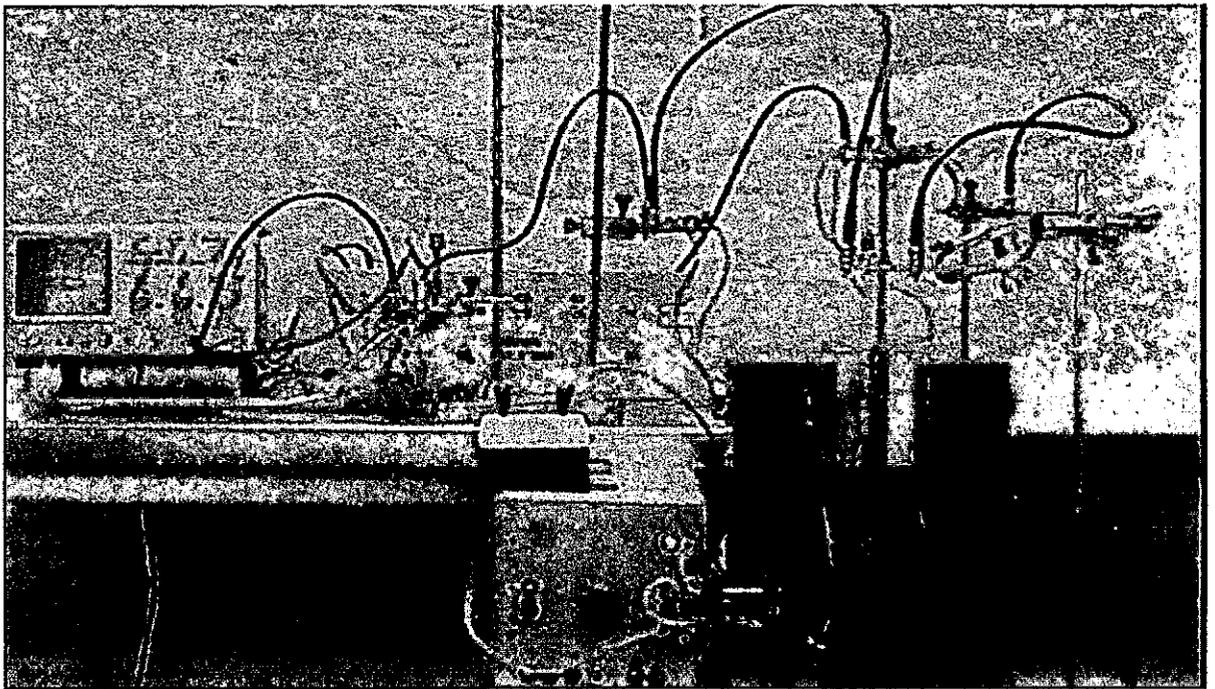


Fig. 22. Espectrômetro do eco de spin construído

5.2. Descrição dos Circuitos Básicos

5.2.1. Programador de impulsos ou temporizador

O programador deve gerar impulsos para fazer o "trigger" ou dar início a um dispositivo de registo (osciloscópio). O programador deve ser construído de tal modo que o impulso que faz o "trigger" possa ser interrompido depois de cada um ou de todos os impulsos que controlam o transmissor.

O esquema do circuito do programador de impulsos é dado na fig. 23. Neste esquema, o transistor 2N5431 de unijunção e o seu circuito associado formam um oscilador de relaxação usado para gerar a razão de repetição. O período do oscilador (T) é determinado pela soma da resistência de 10K e uma resistência variável R_T e os capacitores de 0.47 e $10\mu\text{F}$. O interruptor 2 não só permite a escolha da capacitância como também, na sua parte inferior, permite um par de impulsos

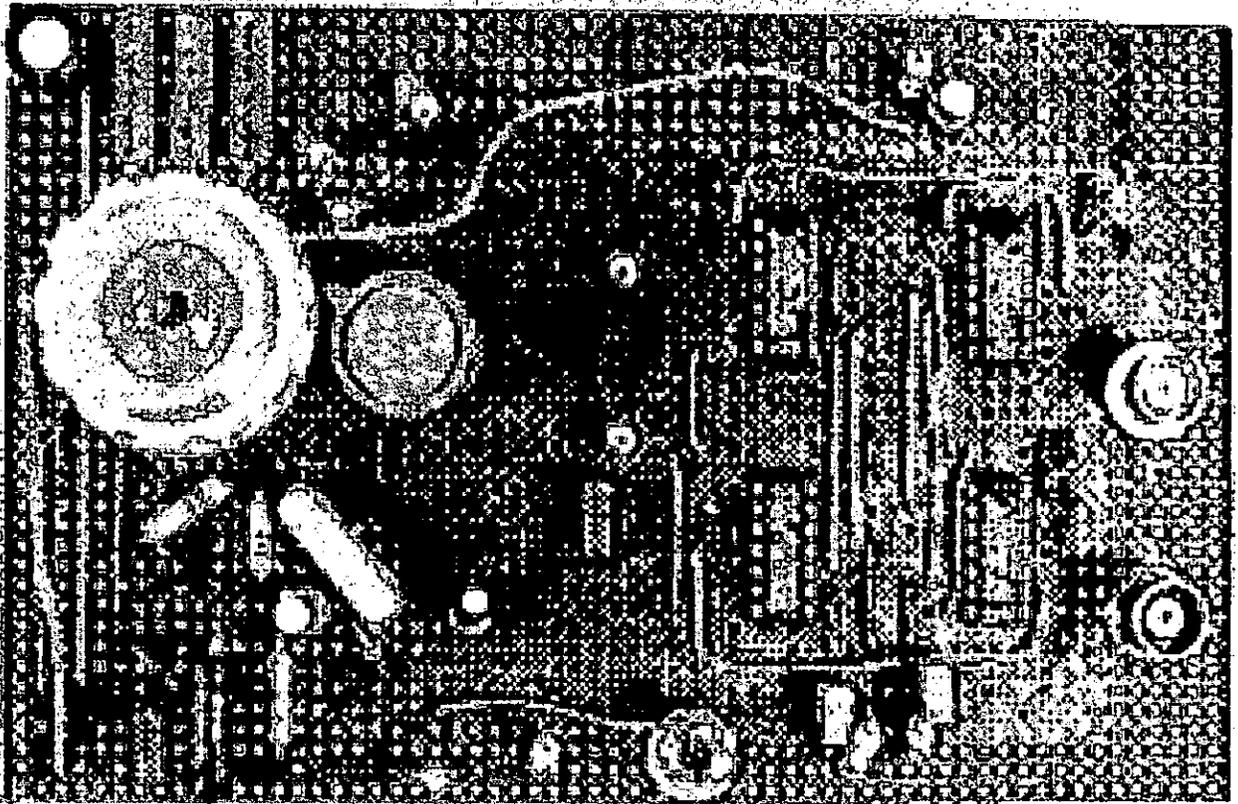


Fig. 24. Circuito construído do programador de impulsos (Matlombe & Machiana).

5.2.2. Transmissor

O transmissor deve ser construído de tal forma que opere apenas quando recebe impulsos provenientes do programador. É a ele que cabe a tarefa de amplificar os impulsos fornecidos pelo programador, de modo que uma potência alta de rf seja obtida durante o impulso.

O esquema do circuito do transmissor é dado na fig. 25. Neste, o impulso rectangular positivo proveniente do programador liga o transistor Q_2 , durante o impulso.

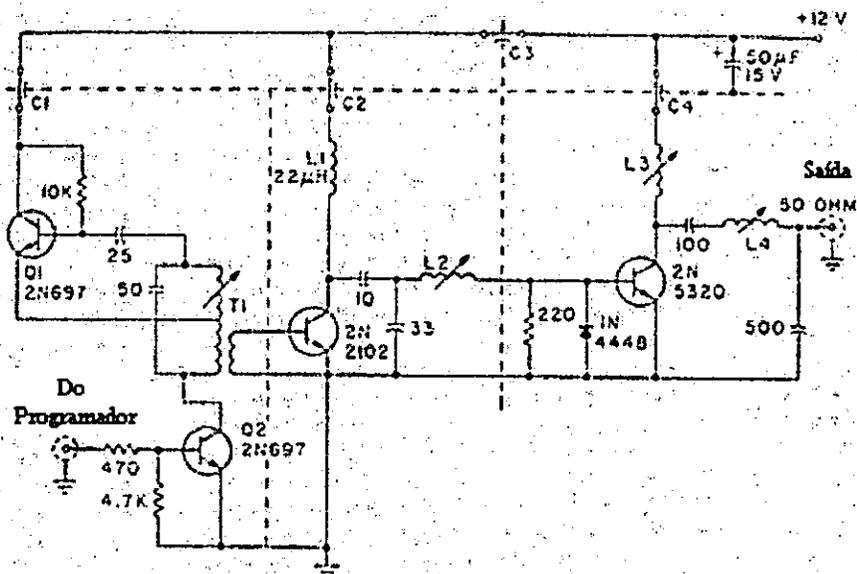


Fig. 25. Esquema do circuito do transmissor

O oscilador Hartley formado por Q_1 e o seu circuito associado oscilam com uma frequência determinada principalmente pela capacitância de 50pF e a indutância do enrolamento primário do transformador. O amplificador "buffer" 2N2102 e o amplificador de saída 2N5320 operam na classe C. Os outros componentes foram seleccionados para uma impedância própria.

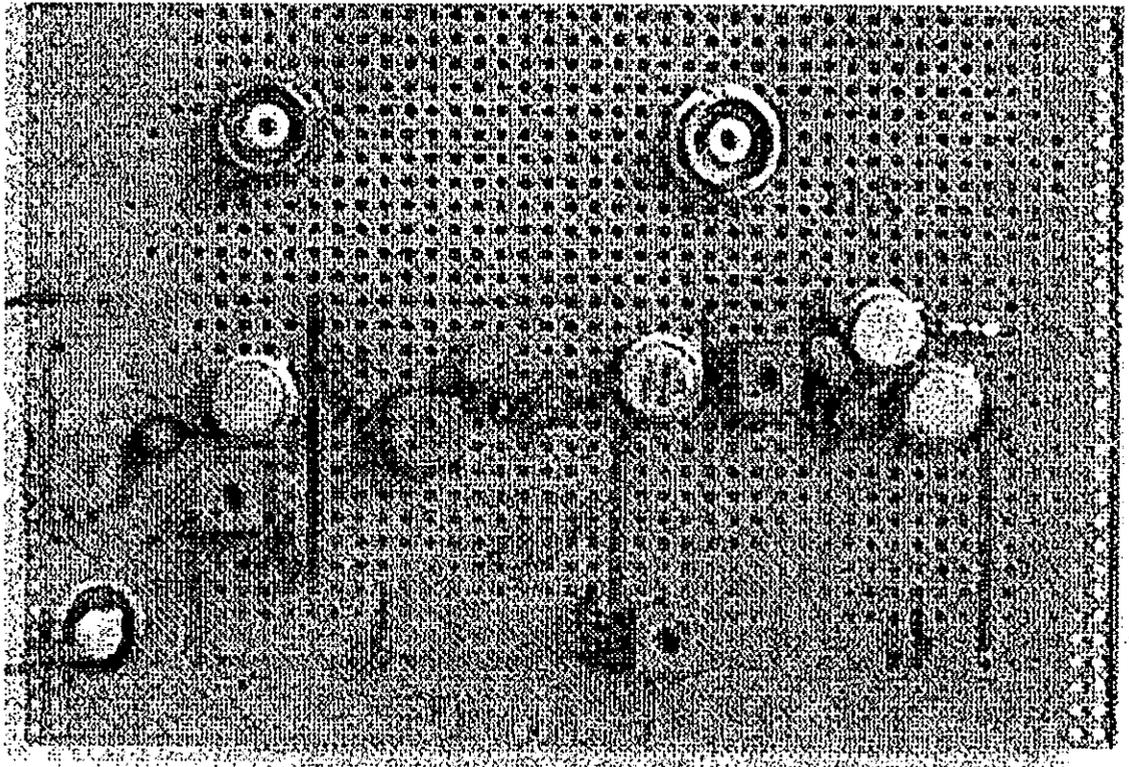


Fig. 26. Circuito construído do transmissor (Matlombe).

5.2.3. Sintonizador

O esquema do circuito do sintonizador é dado na fig. 27. Neste, usa-se uma bobina simples tanto para a transmissão de energia de r.f. à amostra como para receber o sinal nuclear. O transformador de impedância de ressonância formado por 82pF e L_5 que se transforma da impedância de saída baixo 50Ω do transmissor para alta impedância, 5K, paralelamente à impedância do circuito de prova constituído por C_5 , C_6 e L_5 . Para ligar o transmissor ao circuito quando se aplicam impulsos de grande r.f. usam-se diodos de silício.

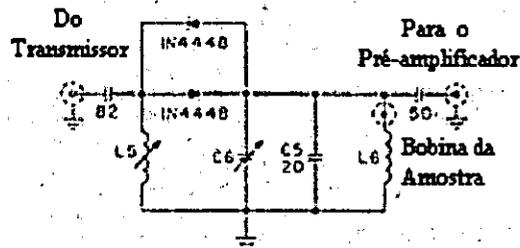


Fig. 27. Esquema do circuito do sintonizador.

No modo de recepção, um pequeno sinal não é suficiente para ligar os diodos e o transmissor desliga-se. Como a capacitância do cabo coaxial usado para ligar a bobina da amostra ao sistema está em paralelo com C_5 e C_6 o comprimento deste cabo deve ser significativo. É imperativo que este cabo e qualquer outra coisa perto da bobina da amostra não seja magnética. A capacitância fixa de C_5 deve ser seleccionada de tal modo que C_6 ligue a ressonância na sua

posição intermédia. A bobina da amostra apresentada na fig. 27 é a usada com este aparelho mas, muitas outras formas geométricas diferentes poderão funcionar desde que liguem a frequência de ressonância com a capacitância do cabo, C_5 e C_6 .

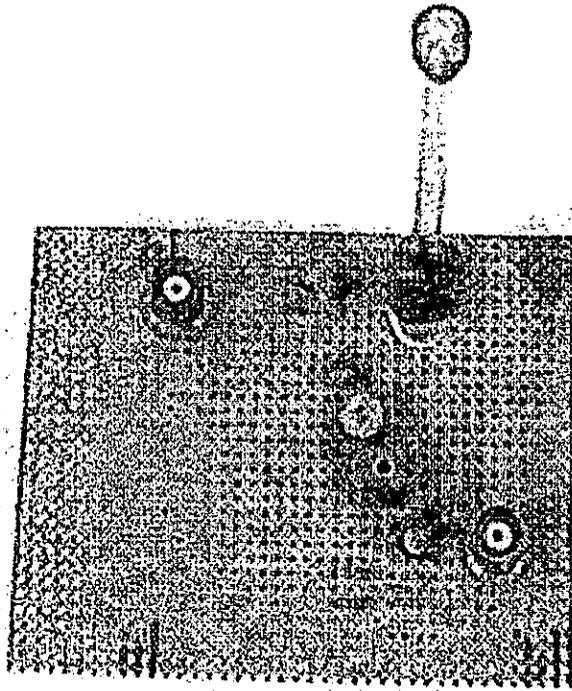


Fig. 28. Circuito construído do sintonizador (Machiana).

5.2.4. Pré-amplificador

Muitos cuidados devem ser tomados na construção e ajuste do pré-amplificador, uma vez que este e a configuração da bobina da amostra determinam a razão sinal/ruído de todo o sistema. O pré-amplificador deve ter um baixo ruído de cerca de 2.5 dB ou menos e uma rápida recuperação das sobrecargas. Este deve ter uma resposta linear dentro do diapasão de, pelo menos $1\mu\text{V}$ para vários mV.

O esquema do circuito do pré-amplificador é dado na fig. 29. Este, usa um transistor tipo MOSFET de n canais na etapa de entrada. É protegido por um excesso de voltagem de entrada pelos díodos internos colocados inversamente entre as portas e a fonte. O sinal nuclear amplificado que aparece no seu dreno é ligado por 50pF com o seguidor da fonte 2N5245 usado para combinar com a baixa impedância de entrada do amplificador CI seguinte.

5.2.5. Receptor

O esquema do circuito do receptor é dado na fig. 31. Este, é constituído por dois amplificadores CI's em cascada, com um envelope detector construído no segundo amplificador CI.

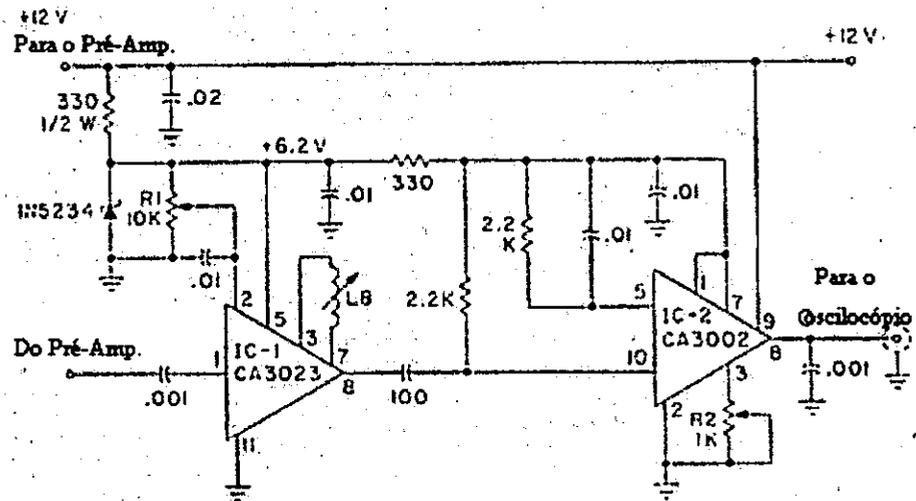


Fig. 31. Esquema do circuito do receptor.

O primeiro CI, RCA CA3023 é usado como um amplificador de controle do ganho e de passa banda. O ganho é controlado pelo potenciômetro R1. O segundo CI, RCA CA3002, ajusta-se variando R2 até que a voltagem no Pin 8 seja 0.1V maior que a do Pin 7. Tal como no pré-amplificador, cuidados especiais devem ser tomados para tornar os fios curtos e o "layout" visto atentiosamente, para que uma realimentação induzida não ocorra. Os dois CI's devem, pelo menos, estar separados por uma distância de 2.5 cm.

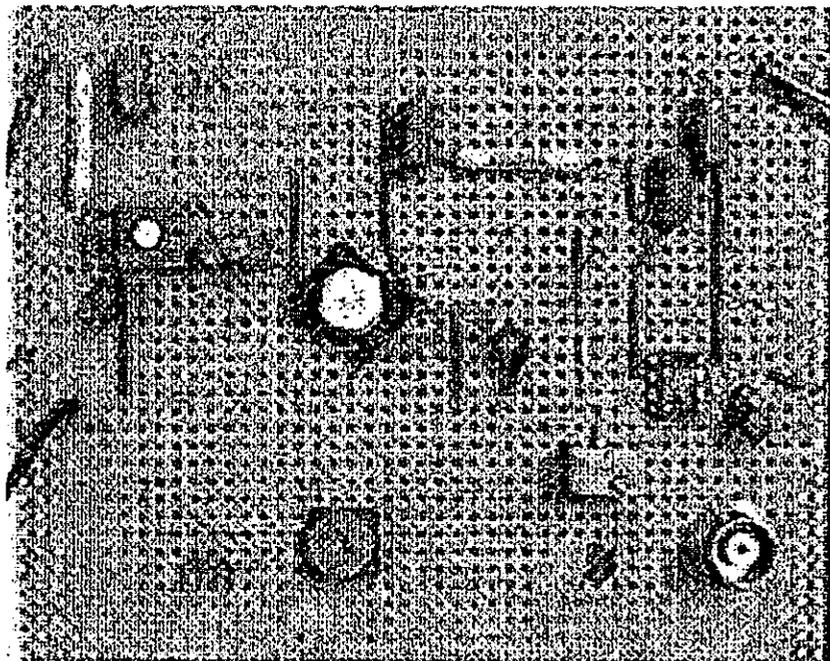


Fig. 32. Circuito construído do receptor (Machiana).

5.3. Funcionamento

No instante $t=0$, o oscilador de impulsos recebe ordens para começar e, simultaneamente, o osciloscópio é ligado com o circuito (triggered). No tempo $t=t_1$ o oscilador é desligado e se a ressonância tiver sido obtida, o sinal de indução nuclear é visto oportunamente desde que o amplificador se tenha reconvertido do efeito de saturação do primeiro impulso. Depois do tempo τ , inicia-se o segundo impulso de r.f. da mesma frequência e intensidade mas com duração diferente. Depois do tempo $t = \tau + t_2$ este segundo impulso termina e na ressonância é seguido por um outro FID e, logo de seguida aparece o eco de spin centrado em 2τ . A sequência de dois impulsos repete-se a partir do instante $t=T$. O programador de impulsos deve proporcionar ao transmissor um sinal próprio em tempos diferentes de t_1 , τ , $\tau + t_2$ e T .

6. MONTAGEM E TESTE

6.1. Equipamento Necessário

- Fonte de Tensão
- Amostra ($H_2O + CuSO_4$)
- Electromagneto
- Amperímetro
- Osciloscópio
- Cabos Coaxiais

6.2. Procedimentos

A melhor sintonização do sinal do espectrómetro faz-se com ajuda do sinal de RMN, mas uma cuidadosa sintonização preliminar que ajuste todos os circuitos ligados à frequência desejada, é necessária em primeiro lugar.

1. Fazer a escolha da frequência e, se estiver a usar um magnete permanente é preciso saber muito bem o seu campo e calcular a frequência de ressonância. No caso de usar um electromagneto, uma frequência de 10,7MHz é um bom valor.

2. Ajustar o núcleo do transformador T1 até que se obtenha a frequência desejada. Para medir a frequência use um receptor de comunicação calibrado.

3. Ligar os indutores L2, L3 e L4 para obter a máxima voltagem de r.f. ao longo do resistor de 50Ω localizado temporária e transversalmente na saída do transmissor.

4. Ligar o transmissor ao sintonizador, desligando temporariamente os seus dois díodos. O indutor L5 do sintonizador é ajustado para a máxima voltagem entre os seus terminais. Usar uma sonda de pequena capacidade para fazer este ajuste.

5. Verifique a frequência e, se necessário, repita os passos de 2 a 5.

6. Desligue o transmissor do sintonizador, desligando de novo os díodos e, ligue o pré-amplificador ao sintonizador com um adaptador coaxial. Com o transmissor ligado (a sua saída está ligada fracamente à bobina da amostra) ligue C6, capacitor variável em paralelo com a amostra, e o indutor L7 do amplificador para a voltagem máxima na saída do amplificador.

7. Ajustando R1, coloque o ganho do receptor suficientemente alto que alguns ruídos sejam visíveis no osciloscópio e tão baixo que o amplificador não oscile.

8. Coloque o indutor L8 ao seu meio valor máximo.

9. Com os valores da fig.21, procure cuidadosamente o sinal, variando o campo magnético até conseguir a ressonância.

10. Uma vez encontrado o sinal (que desaparece logo que a amostra for removida) e o campo magnético estável, melhore o sinal refazendo os ajustes necessários para obter sinais nucleares de alta razão *sin al/ruído* para a qual uma proporção de 25:1 pode ser facilmente encontrada e mais, com um filtro simples de passa baixa, pode-se alcançar uma proporção de 100:1. Se a amplitude do eco de spin for proporcional a $\sin\theta_1 \sin^2(\theta_2/2)$ onde $\theta_1 = \gamma H_1 t_1$ e $\theta_2 = \gamma H_1 t_2$, a amplitude do eco será máxima para $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$ e $\theta_2 = \pi$. Para $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$, o primeiro FID será máximo e para $\theta_2 = \pi$, o segundo FID será mínimo (zero para um impulso verdadeiro apenas obtível com um campo magnético homogêneo). O aperfeiçoamento de L1, L2, L3, L4 e L5 aumenta o campo de radiação H_1 e, portanto, diminui a largura do impulso t_1 e t_2 necessários para os impulsos $\frac{\pi}{2}$ e π . O melhoramento na ligação C6, C7 e L8 aumentará o ganho do amplificador de sinais e, portanto a razão *sin al/ruído*.

11. Finalmente, verifique se o sinal não está sendo cortado pela saturação do receptor. Se necessário reduza o ganho do receptor, ajustando R1.

6.3. Sinal Observado

Depois de construídos os circuitos básicos que constituem o espectrómetro, este foi posto em funcionamento tendo-se verificado o sinal que abaixo se apresenta.

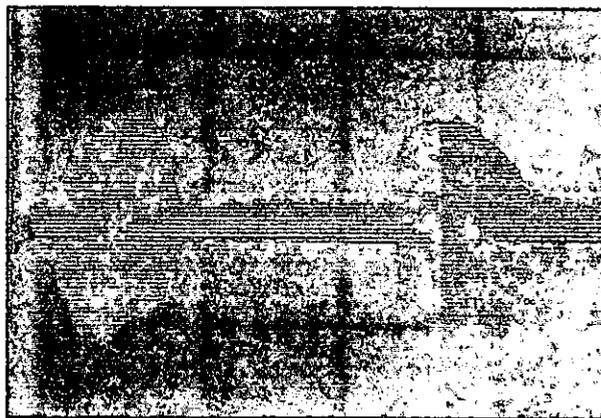


Fig. 33. Envelope de impulsos de r.f. exibidos pelo osciloscópio do espectrómetro.

Este sinal representa o envelope de impulsos gerado pelo programador. Ele apresenta alguns ruídos, todavia não deixa de ser um sinal típico (standard).

7. DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1. Discussão

- ◆ Foi possível observar o sinal dos impulsos de 90° e de 180° o que significa que o gerador construído está a funcionar. Os impulsos apresentam a forma desejada (rectangular). Todavia, o sinal apresenta ruídos. A nossa maior desconfiança vai para o conjunto dos quatro circuitos integrados, iguais dois a dois, mas que foram substituídos pelo mesmo tipo de circuito equivalente HEF4001BP. Também, o seguidor de emissor 2N3646 foi substituído por um equivalente que não é o correspondente.
- ◆ No entanto, não foi possível observar o sinal do eco de spin durante o teste geral do espectrómetro pelas razões acima referidas. Pois, para além de que o programador apresentava ruídos, o transmissor precisava de cuidados especiais que incluíssem o seu isolamento para que não houvesse interferências.
- ◆ É preciso dizer que os componentes foram trazidos do exterior e, já de lá, vinham incompletos de modo que foi necessário recorrer ao mercado nacional (empresas, singulares) e, nem sempre com sucesso.
- ◆ Todos os enrolamentos usados para a construção das bobinas foram-nos oferecidos por singulares, não havendo por isso, certeza de que os mesmos correspondam aos recomendados para a construção do aparelho pois, não houve quaisquer possibilidades de certificação dos mesmos.
- ◆ Quanto ao espectrómetro que usa a técnica de impulsos com as Transformações de Fourier, o que se nos oferece dizer, é que ele não funciona devidamente pelas razões já anteriormente referidas (vide o ponto 4).

7.2. Conclusões

- ◆ Foi montado e testado o espectrómetro de onda pulsada com Transformações de Fourier.
- ◆ Foi construído o espectrómetro de RMN para a detecção do eco de spin.

Do estudo bibliográfico levado a cabo constatou-se que:

- ◆ A aplicação da técnica de RMN na medicina apresenta grandes vantagens (pelo seu carácter não invasivo e não destrutivo) em comparação com a técnica dos raios-x.
 - ◆ No nosso país, as técnicas de RMN podem ser aplicadas nas seguintes áreas:
 - Na Indústria alimentar, pode-se usar estas técnicas nos processamentos industriais de óleo e de alimentos.
-

- Na Agricultura, estas técnicas podem ser usadas na análise e controle da qualidade das sementes oleaginosas e na produção de plantas com alto conteúdo de óleo.
- No Instituto Nacional de Normalização e Controle de Qualidade.
- Na Geologia podem ser usadas como sonda de combustíveis fósseis ou outros minerais paramagnéticos.
- Nas fábricas de cimento e de cigarros podem ser aplicadas para a determinação da humidade e concentração da água.
- Na refinaria de petróleo (Petromoc) podem servir para a determinação das quantidades de carbono e de hidrogénio.

7.3. Recomendações

- ◆ Para que o equipamento construído possa, efectivamente, ser usado nas aulas laboratoriais de métodos espectroscópicos será preciso o seguinte:
 - Garantir a substituição de certos componentes.
 - Melhorar as condições laboratoriais (criar um stock mínimo de componentes electrónicos).
 - Os circuitos construídos devem ser protegidos por um sistema de blindagem (gaiola de Faraday) próprio para evitar possíveis influências (ruídos) que possam interferir no sinal desejado.
 - ◆ Que a UEM, através do Departamento de Física, assuma o seu papel de liderança na divulgação destas técnicas, através de:
 - Divulgação de algumas brochuras para alvos bem identificados.
 - Aquisição, pelo Departamento, do equipamento de RMN comercial que permita a aplicação destas técnicas.
 - ◆ Em último lugar um apelo às entidades competentes para que proporcionem, pelo menos para a área da saúde, um aparelho que possibilite a aplicação das técnicas de RMN no diagnóstico de doenças, dada a importância e as vantagens que elas apresentam.
-

8. BIBLIOGRAFIA

1. Abragam, A. (1961). The Principles of Nuclear Magnetism. 600 pp. Oxford, The Clarendon Press.
 2. Abraham, R. J., J. Fisher e P. Loftus (1988). Introduction to NMR Spectroscopy. 271 pp. Chichester, John Wiley & Sons.
 3. Belton, P. S. e J. Colquhoun (1990). Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Food Research. Spectroscopy International, 2 (1): 26-33.
 4. Bloch, F. (1946). Nuclear Induction. Physical Review, 70: 460-474.
 5. Bloch, F., W. W. Hansen e M. Packard (1946). The Nuclear Induction Experiment. Physical Review, 70: 474-.
 6. Brimicombe, M. W. (1987). Introducing Electronic Systems. 267 pp. Nelson House, Thomas Nelson and Sons Ltd.
 7. Brittain, E. F. H., W. O. George e C. H. J. Wells (1970). Introduction to Molecular Spectroscopy Theory and Experiment. 387pp. London, Academic Press.
 8. Chang, R. (1977). Spectroscopy. In: Physical Chemistry with Applications to Biological Systems. pp 147-187. New York, MacMillan Publishing Co., Inc.
 9. Daniels, F., J. H. Mathews, J. W. Williams, P. Bender e R. A. Alberty (1962). Experimental Physical Chemistry. 6ª edição. 625pp. New York, MacGraw - Hill Book Company, Inc.
 10. Farrar, T. C. e E. D. Becker (1971). Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Methods. 115 pp. New York, Academic Press.
 11. Hahn, E. L. (1950). Spin Echoes. Physical Review, 80: 580-594.
 12. Hecht, H. G. (1967). Magnetic Resonance Spectroscopy. 163 pp. New York, John Willey & Sons, Inc.
 13. Idoeta, I. V. e F. G. Capuano (1981) Elementos de Electrónica Digital. 504 pp. São Paulo, Livros Érica Editora Ltda.
 14. Kassatkin, A. S. (1980). Fundamentos de Electrotecnia. 298 pp. Moscovo, Editora Mir.
 15. Levine, I. N. (1975). Molecular Spectroscopy. 491pp. New York, John Willey & Sons.
 16. Malozemoff, A. P. e J. C. Slonczewski (1979). Magnetic Domain Walls in Bubble Materials. 326 pp. New York, Academic Press.
 17. Mansfield, P. e I. L. Pykett (1977). Biological and Medical Imaging by NMR. Journal of Magnetic Resonance, 29: 355-373.
-

18. Maphossa, A. M. e M. R. Halse (1996). P. F. G. Study of Restricted Diffusion in Groundnut. 28th Congress Ampere: 362 - 363.
 19. Zimmerman, J. R. (1962). Nuclear Magnetic Resonance. In: Marton, L. e D. Williams (editores). Methods of Experimental Physics. Volume 3. pp 359-440. New York, Academic Press.
 20. Gorman, W. G., R. K. Kullnig e F. C. Nachod (1967). Nuclear Magnetic Resonance. In: May, L. (editor). Spectroscopic Tricks. pp 253-259. New York, Plenum Press.
 21. Mornis, P. G. (199). NMR Imaging in Medicine and Biology. 265 pp.
 22. Muller, B. H., J. D. Noble, L. J. Burnett, J. F. Harmon e D. R. McKay (1973). Simple, Spin-Echo Spectrometer. AJP. Volume 42: 58-63.
 23. Nagarajan, S., S. S. Chahal, P. N. Gambhir e P. N. Tiwari (1993). Relation Ship Between Leaf Water Spin-Lattice Relaxation Time and Water Relation Parameters in Three Wheat Cultivars. Plant, Cell and Environment, 16: 87-92.
 24. Pake, G. E. (1947). Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line. The Journal of Chemical Physics, 16: 327-336.
 25. Paula, T. B., S. R. Ambey e S. R. Nabturi (1984). Measurement of Relaxation Times. In: NMR Data HandBook for Biomedical Applications. pp 32-39. London, Pregamon Press.
 26. Purcell, E. M., H. C. Torrey e R. V. Pound (1945). Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. Physical Review, 77: 37-38.
 27. Rutar, V., R. Blinc e L. Ehrenberg (1980). Protein Content Determination in Solid Materials by Proton-Enhanced Magic Angle Sample Spinning ¹³C NMR. Journal of Magnetic Resonance, 40: 225-227.
 28. Schild, H. H. (1990). Magnetic Resonance Imaging. 105 pp. Berlin, Nationales Drukhaus.
 29. Shoolery, J. (1972). A Basic Guide To NMR. 87 pp. Varian Associates Palo Alto, California.
 30. Stark, D.D. e G. Bradley Jr. (1988). Diagnostic Categorical Course in MR Imaging. 250 pp. Oak Brook, Radiological Society of North America Inc.
 31. Utui, R. J. (em preparação). Métodos Espectroscópicos.
 32. Whiffen, D. H. (1966). Spectroscopy. 205 pp. London and Southampton, The Camelot Press Ltd.
-