

Foto: Arquivo



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

Tiago Venâncio<sup>1</sup>  
Mario Engelsberg<sup>2</sup>  
Rodrigo B. V. Azeredo<sup>3</sup>  
Neif E. R. Alem<sup>4</sup>  
Luiz Alberto Colnago<sup>5</sup>

### 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  $\tau$  e de um pulso de 90 graus, antes da aquisição do sinal de RMN<sup>3</sup>. 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 entrópico<sup>3</sup>. 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-Gill<sup>3</sup>. A sequência CPMG consiste de um pulso de rf 90 graus, aplicado no eixo  $x'$ , seguido de um intervalo de tempo  $\tau$  e de um trem de pulsos de 180 graus, aplicado no eixo  $y'$ . A intensidade do sinal de RMN da sequência CPMG (eco), obtida em função de  $\tau$ , 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

<sup>1</sup> Químico, Dr., USP-IQSC, Avenida Trabalhador São-Carlense 400, CEP 13560-590, São Carlos, SP, [tiago@cnpdia.embrapa.br](mailto:tiago@cnpdia.embrapa.br)

<sup>2</sup> Físico, Dr., UFPE, Departamento de Física, Avenida Professor Luiz Freire s/n°, Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife, PE, [mario@df.ufpe.br](mailto:mario@df.ufpe.br)

<sup>3</sup> 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](mailto:rodrigo@rmn.uff.br)

<sup>4</sup> Engenheiro Físico, Grad., UFSCar, Rodovia Washington Luís (SP-310), Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, [neif@cnpdia.embrapa.br](mailto:neif@cnpdia.embrapa.br)

<sup>5</sup> Farmaceutico, Dr. Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua: XV de Novembro, 1452, CEP 13560-970, São Carlos, SP, [colnago@cnpdia.embrapa.br](mailto: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  $T_1$  e  $T_2$  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,

$$T_1 = (T_2/2) / (|M_s|/M_0) \\ e \\ T_2 = (T_2/2) / [1 - (|M_s|/M_0)]$$

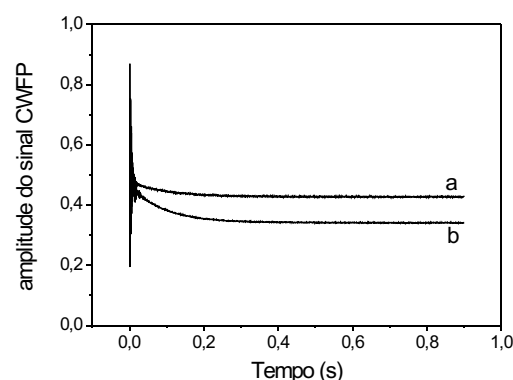


Figura 1. Experimento CWFP para uma amostra de água (a) e de ácido fosfórico (b)

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

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

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

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