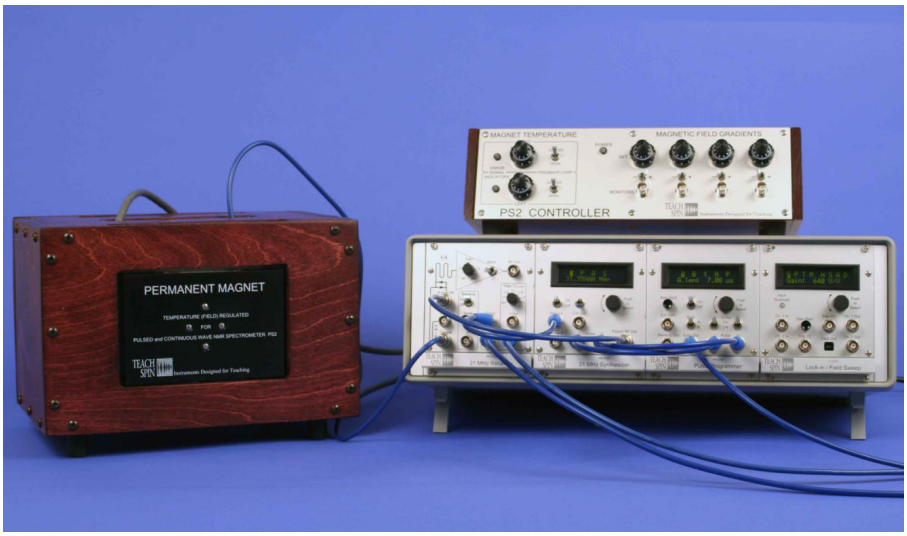


Experiências de Ressonância Magnética Nuclear Pulsada, com o espectrómetro PS2-B

Marta Catarina Milhões Aires
Mestrado em Física Médica
Departamento de Física e Astronomia
2014

Orientador
Joaquim Moreira, Professor Auxiliar com agregação do Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador
António Pereira Leite, Professor Associado do Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

U.PORTO

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, _____/_____/_____

Às Nidas da minha família...

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à minha mãe por sempre me ter incutido o gosto pelo saber. Mais uma vez, esteve sempre presente, apoiando mais uma conquista. Abdicamos de alguns momentos, mas sei que ambas sentimos a necessidade de crescer, e por tal saborearemos as presenças com toda a satisfação merecida.

Ao Professor Doutor António Pereira Leite, pelo seu apoio e disponibilidade. Todas as sugestões e oportunidades de melhoria foram essenciais para a apresentação desta dissertação. O rigor e detalhe de cada avaliação contribuíram muito para a otimização de resultados e uma boa apresentação dos mesmos.

Ao Professor Doutor Joaquim Agostinho Moreira, primeiro, pela oportunidade de realizar este projeto e em segundo, por todo o apoio prestado e disponibilidade. Madrugamos algumas vezes, mas foi sempre bastante bom começar o dia a discutir ideias e ficar com outras em pensamento. Só assim seria possível realizar esta dissertação.

Agradeço às minhas irmãs e aos meus cunhados por me terem solucionado prontamente a falta de computador e auxiliado na recuperação de ficheiros. Sendo todos nós totalmente diferentes, é bom sentir que percebem o meu esforço e estão sempre comigo. Um grande bem hajam.

Agradeço aos meus colegas de mestrado, João Cardoso e Sofia Chaves, pelos bons momentos partilhados ao longo deste percurso, e pela motivação para a realização desta dissertação.

Agradeço à equipa de seguranças da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pela atenção e cuidado que prestaram durante as noites passadas no laboratório.

Agradeço à minha entidade patronal, a Dr. Campos Costa/José de Mello Saúde, e em particular aos meus superiores próximos, por autorizarem a realização do Mestrado em Física Médica, que termina com a apresentação desta dissertação.

RESUMO

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi descoberta por Edward Purcell e Felix Bloch em 1946, aquando do estudo da interação de núcleos magnéticos sujeitos a um campo magnético uniforme. A constatação de produção de sinal caraterístico dos núcleos magnéticos presentes na amostra através de uma técnica não-invasiva e não-destrutiva suscitou interesse e investimento económico. Desde então esta técnica tem sido utilizada por físicos, no estudo das propriedades clássicas e quânticas de um núcleo magnético; por químicos, na caraterização da estrutura molecular; e pela medicina, através da aquisição de imagem. Dada a complexidade da teoria da RMN e ao grande progresso tecnológico na aplicação desta técnica, é importante que o seu estudo não se remeta apenas a uma componente teórica. O estudo experimental através de espectrómetros de RMN é fundamental para uma melhor compreensão da teoria de RMN, e das técnicas utilizadas para medição de diferentes grandezas associadas à RMN. Destaca-se a determinação dos tempos de relaxação, T_1 (tempo de relaxação longitudinal) e T_2 (tempo de relaxação transversal), tempos caraterísticos dos núcleos magnéticos da amostra analisada.

Neste contexto, esta dissertação teve por objetivo a montagem e o estudo de um espectrómetro de RMN, o PS2-B, desenvolvido por uma empresa americana, TeachSpin. Trata-se de um equipamento básico, desenvolvido com objetivos de ensino, que pode ser facilmente integrado em aulas laboratoriais de física ou de física médica. O PS2-B é constituído pelo magneto, que contém no seu interior a bobina da amostra, por uma unidade de controlo da temperatura do magneto e dos gradientes de campo e pelo *"mainframe"* (unidade eletrónica responsável pela programação, envio e receção de impulsos de radiofrequência). O magneto do PS2-B apresenta um campo magnético de intensidade de $0.50 \pm 0.02\,T$. Este equipamento permite efetuar estudos de espetroscopia por RMN contínua e pulsada, podendo ser analisadas amostras líquidas ou sólidas contendo núcleos de hidrogénio (^1_1H) ou de flúor ($^{19}_9F$). Apesar do PS2-B apresentar uma gama de frequências de 1 a $30MHz$, toda a parte electrónica integrante do equipamento foi desenvolvida e otimizada para a deteção de protões. É possível a análise de núcleos de flúor dada a proximidade do valor de frequência de Larmor entre os dois tipos de núcleo, sendo de $21.29\,MHz$ para protões e de $20.02\,MHz$ para núcleos de flúor. No âmbito desta dissertação, apenas foram realizadas experiências em modo pulsado (PW). Com o equipamento PS2-B em PW é possível: realizar a aquisição do sinal de decaimento livre de precessão dos spins, o sinal de FID, e do sinal de eco de spins; realizar sequências de múltiplos impulsos, incluindo as sequências Carr-Purcell e Meiboom-Gill; detetar o número de estados inequivalentes presentes numa molécula; e determinar coeficientes de difusão.

Notar que, apesar do equipamento fornecido se acompanhar de um manual de funcionamento, foi feito um esforço significativo na interpretação do mesmo dadas as suas múltiplas deficiências.

Neste sentido, para além da descrição do equipamento, foram ainda testados fatores condicionantes à aquisição de sinal: o volume e posicionamento da amostra, o efeito da variação dos gradientes de campo, a estabilidade do campo magnético e o efeito da temperatura no interior do magneto. Todas as particularidades que devem ser tidas em conta encontram-se descritas ao longo desta dissertação, de forma a garantir o seu bom manuseamento e obtenção de resultados.

Conhecido e testado o espectrómetro, foram analisados diferentes tipos de amostras: amostras líquidas constituídas por núcleos de $^{1}_{1}H$ (água destilada, óleos minerais, glicerina e parafina); amostras líquidas constituídas por núcleos de $^{19}_{9}F$ (fluorocarbonetos: FC 70, FC 43, FC 770, HT 110 e PSF 1); amostras sólidas constituídas por núcleos de $^{1}_{1}H$ (PMMA, PVC e Nylon); e uma amostra sólida constituída por núcleos de $^{19}_{9}F$ (Teflon). Foi ainda incluída a análise de amostras de tecidos biológicos *ex vivo* de origem animal, (gordura, músculo cardíaco e fígado). Para todas as amostras foram determinadas as constantes de tempos de relaxação, T_1 e T_2, tendo ainda sido feita a determinação da variação de campo magnético aquando da aquisição de sinal. Por aplicação da transformada de Fourier (FFT), foi determinado o número de estados inequivalentes presentes em cada amostra. Por último, foi feita a determinação do coeficiente de difusão de uma amostra com núcleos de $^{1}_{1}H$ (ciclohexano).

Dos resultados obtidos, para todas as amostras estudadas e segundo uma análise global destaca-se: a verificação do efeito da viscosidade de uma amostra na determinação dos tempos de relaxação; a verificação da diferença entre os tempos de relaxação determinados para amostras líquidas e sólidas constituídas pelo mesmo tipo de núcleo; e a verificação do efeito da difusão das moléculas em estudo. A aplicação da transformada de Fourier revelou-se uma técnica fundamental para caracterização dos materiais, especificamente na determinação dos números de estados inequivalentes presentes numa molécula. Ainda que se tenha validado o método para determinação dos valores de coeficiente de difusão, os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Pelo trabalho elaborado e com base nos resultados obtidos, o PS2-B, mostra-se um equipamento relativamente fácil de manusear e aplicar para estudos elementares de RMN pulsada, dada a sua boa resposta a diferentes tipos de amostras. No entanto, apresenta limitações, destacando-se: o fato de ser utilizado um magneto sensível à temperatura; a difícil análise de amostras acima de um dado valor de rigidez; e a insuficiente resolução para análise espectral por transformada de Fourier. Quanto à determinação do coeficiente de difusão de uma amostra, é necessário um estudo mais aprofundado de forma a identificar possíveis fontes de erro e assim otimizar resultados.

Palavras-chave: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), PS2-B, relaxação, espectroscopia, sinal de FID, sinal de eco de spins, coeficientes de difusão.

ABSTRACT

The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) was discovered by Felix Bloch and Edward Purcell in 1946, during the study of the interaction of magnetic nuclei subjected to a uniform magnetic field. The observation of a characteristic signal from the magnetic nucleus present in a sample through a non-invasive and non-destructive technique aroused interest and economic investment. Since then, this technic was used by physicists, in the study of the classical and quantum proprieties of a magnetic nucleus; by chemicals, in the characterization of molecular structure; and by medicine, through the image acquisition. Due the complexity of RMN theory and the great technological progress in the application of this technic, it's important that their study does not refer only to her theoretical component. The experimental study by RMN spectrometers it's fundamental for a better understanding of RMN theory, and of the technics used in the measure of the different quantities associated with the RMN. Noteworthy is the determination of the relaxation time, T_1 (longitudinal relaxation time) and T_2 (transverse relaxation time), characteristic times of the magnetic nucleus of the sample analyzed.

In this context, his thesis was based on the study of an NMR spectrometer, PS2-B, developed by an American company, TeachSpin. It is a basic equipment, developed with educational goals, and can be easily included in the laboratory lessons of physics or medical physics.The PS2-B consists of the magnet, which contains the sample coil inside, a control unit of the magnet temperature and field gradients, and the "mainframe" (electronic unit responsible for planning, sending and receiving RF pulses).

The PS2-B magnet has a magnetic field intensity of $0.5 \pm 0.02\,T$. This equipment allows spectroscopy by continuous and pulsed NMR, and liquid or solid samples containing hydrogen nuclei (^1_1H) or fluorine nuclei ($^{19}_9F$) can be analyzed. Although the PS2-B present a range of frequencies from 1 to $30MHz$, all an integral part of electronic equipment was developed and optimized for the detection of protons. It is possible to analyze fluorine nuclei given the proximity of the value of the Larmor frequency of the two types of nucleus being $21.29\,MHz$ for proton and $20.02\,MHz$ for fluorine nuclei. For this thesis, only experiments in pulsed mode (PW) were performed. Through the PS2-B PW it is possible: to perform the acquisition of the free induction decay signal of the precession of the spins (the FID signal), and the echo signal of spins; to perform multiple pulse sequences, including the Carr-Purcell-Meiboom and Gill sequences; to detect the number of inequivalent states present in a molecule; and to determine diffusion coefficients.

It should be noted that although the equipment supplied is accompanied by an operation manual, a significant effort was put in it's interpretation given it's multiple deficiencies. Therefore, in addition to the description of the equipment, conditioning factors were also tested for signal acquisition, like:

the volume and position of the sample, the effect of the variation of field gradients, the stability of magnetic field and the temperature inside of the magnet. All particularities that should be taken into account are described throughout this dissertation, in order to ensure their proper handling and delivery of results.

Known and tested the spectrometer, different kinds of samples were analysed: liquid samples with $^{1}_{1}H$ nuclei (water, mineral oils, glycerine and paraffin); liquid samples with $^{19}_{9}F$ nuclei (fluorocarbons: FC 70, FC 43, FC 770, HT 110 and PSF 1); solid samples with ^{1}H nuclei (PMMA, PVC and Nylon); and one solid sample with $^{19}_{9}F$ nuclei (Teflon). It was also included an analysis of samples of biological tissues *ex vivo* of animal origin (fat, liver and cardiac muscle). For all samples, the relaxation time constants, T_1 and T_2, were determined. Knowing T_2, was determined the variation of the static magnetic field. By application of the Fast Fourier Transform (FFT), the number of inequivalent states present in each sample was determined. Finally, the determination of diffusion coefficient of a sample with $^{1}_{1}H$ nuclei (ciclohexane) was addressed.

Some results stand out: verification of the effect of the viscosity of a sample on the relaxation times; verification of the difference between the determined relaxation times for liquid and solid samples with the same nuclei; and verification of the effect of diffusion of spins. The application of the Fast Fourier Transform proved to be a fundamental technique for characterization of materials, specifically in determining the number of inequivalent states present in a molecule. Although it has been found that it is possible to determine values for the diffusion coefficient through the PS2-B, the results were not satisfactory.

From the work developed and based on the results obtained, it was concluded that the PS2-B equipment is relatively easy to handle and to apply to basic pulsed NMR studies, due to its good response to different types of samples. However, it has limitations: the fact that it uses a temperature sensitive magnet; the difficult analysis of samples above a given value of stiffness; and the insufficient resolution for spectral analysis by Fast Fourier Transform. For determination of the diffusion coefficient, it is necessary to perform a more detailed study in order to identify possible sources of error and thus optimize the results.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), PS2-B, relaxation, spectroscopy, FID signal, spin-echo signal, diffusion coefficients.

Índice

Agradecimentos v

RESUMO vi

ABSTRACT viii

Índice iii

Lista de figuras iii

Lista de abreviaturas viii

Capítulo 1 1

Introdução 1

1.1 A técnica de Ressonância Magnética Nuclear 1

1.2 Enquadramento do trabalho 6

1.3 Objetivos do trabalho 8

1.4 Estrutura da dissertação 9

Referências Bibliográficas 11

Capítulo 2 12

Ressonância Magnética Nuclear 12

Introdução 12

2.1 RMN: Descrição Clássica 13

2.1.1. Magnetização e sua evolução temporal 16

2.1.2. Excitação: campo $B_1(t)$ de radiofrequência 17

2.1.3. Relaxação: T_1, T_2 21

2.1.4. Suscetibilidade magnética, X_m 23

2.2 RMN: Descrição Quântica 25

2.3 Deteção do sinal de RMN 28

2.4 Sinal RMN de Decaimento Livre 32

2.5 Sinal RMN de eco de spins 33

2.6 Medição dos tempos de Relaxação 35

2.6.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1 35

2.6.2 Tempo de relaxação transversal, T_2 37

2.6.3 Tempo de relaxação transversal, T_2^* 38
2.7 Difusão Molecular 39
Referências Bibliográficas 41

Capítulo 3 42
TeachSpin PS2-B: Pulsed NMR Spectrometer 42
Introdução 42
3.1 Equipamento: Introdução 43
3.2 Funcionamento em modo pulsado, PW 46
3.3 Descrição de módulos – PW 46
3.4 Magneto 61
3.5 Controlador 64
3.6 Sonda de Prova 68
3.7 Sonda de Captação 70
Referências Bibliográficas 72

Capítulo 4 73
Técnicas Experimentais 73
Introdução 73
4.1 Iniciação do Equipamento 74
4.2 Configuração do Espectrómetro à Frequência de Larmor (ressonância) 75
4.3 Fontes de erro na aquisição de sinal 79
4.4 Efeito da variação do tempo de repetição (TR) 82
4.5 Medição dos tempos de relaxação 83
4.6 Transformada de Fourier das saídas I e Q 89
4.7 Coeficiente de difusão 90
Referências Bibliográficas 92

Capítulo 5 93
Resultados Experimentais 93
Introdução 93
5.1 Amostras líquidas com núcleos $^1_1\mathrm{H}$ 93
5.1.1 Resposta do sinal de FID por variação do valor de frequência, $^1_1\mathrm{H}$ 94
5.1.2 Tempo de relaxação longitudinal, T_1 96

5.1.3 Tempo de relaxação transversal, T_2 98
5.1.4 Sinal de FID - T_2^* 101
5.1.5 Cálculo de T_2' 102
5.1.6 Transformada de Fourier (FFT) 104
5.2 Amostras sólidas com núcleos ^1_1H 106
5.2.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1 106
5.2.2 Tempo de relaxação transversal, T_2 108
5.2.3 Sinal de FID - T_2^* 110
5.2.4 Cálculo de T_2' 111
5.2.5 Transformada de Fourier (FFT) 112
5.3 Amostras líquidas com núcleos $^{19}_9F$ 116
5.3.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1 116
5.3.2 Tempo de relaxação transversal, T_2 118
5.3.3 Sinal de FID - T_2^* 121
5.3.4 Transformada de Fourier (FFT) 122
5.4 Amostras sólidas com núcleos $^{19}_9F$ 124
5.4.1 Tempo de relaxação longitudinal,T_1 124
5.4.2 Tempo de relaxação transversal, T_2 124
5.4.3 Sinal de FID - T_2^* 125
5.4.4 Transformada de Fourier (FFT) 126
5.5 Tecidos biológicos – suíno 127
5.5.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1 127
5.5.2 Tempo de relaxação transversal, T_2 128
5.5.3 Sinal de FID - T_2^* 129
5.5.4 Cálculo de T_2' 130
5.5.5 Transformada Fourier (FFT) 130
5.6 Difusão molecular 132
Referências Bibliográficas 137

Capítulo 6 139

Conclusão 139

6.1 Discussão 139
6.2 Recomendações e Sugestões 146
6.3 Comentário final 147
Referências Bibliográficas 149

ANEXO I 150

I.1 Linha de transmissão 150
I.2 Acoplador direcional 153
Referências Bibliográficas 154

ANEXO II 155

Equipamento 155
II.1 Iniciação do Equipamento 155
A. Conexão física das três unidades fundamentais: Magneto, Controlador e Mainframe 1..... 155
B. Cuidados na utilização do Magneto. 155
C. Utilização do Controlador. 156
D. Conexões e Configurações Básicas para Modo Pulsado. 157
E. Configuração Digital dos Parâmetros. 158
II.2 Configuração do Espectrómetro à Frequência de Larmor (ressonância)..... 160
A. Posicionamento da sonda de captação/amostra. 160
B. Sintonização dos condensadores de ajuste. 161
C. Cálculo do desvio de fase entre os sinais I e Q. 161
II.3 Fontes de erro na aquisição de sinal..... 162
II.4 Efeito da variação do tempo de repetição (TR)..... 163
Referências Bibliográficas 164

Lista de figuras

Capítulo 1

Fig. 1.1: Esquerda: Representação de um núcleo magnético; Direita: Gráfico da variação de energia por variação da intensidade de campo magnético externo. 3
Fig. 1.2: Representação da precessão da magnetização transversal aquando do retorno ao estado de equilíbrio. 4
Fig. 1.3: IRMN em corte axial de um cérebro humano, adquiridas com diferentes protocolos. 4
Fig. 1.4: Esquema representativo das unidades básicas de um equipamento de RMN. 5
Fig. 1.5: Apresentação do PS2-B 6

Capítulo 2

Fig. 2.1: Precessão de um spin nuclear em torno de um campo magnético. 14
Fig. 2.2: Precessão do vetor de magnetização M, em torno de z/B_0 16
Fig. 2.3: Evolução da magnetização nuclear num sistema de eixos fixo, na presença de um campo longitudinal B_0, e de um campo transversal rotativo B_1. 19
Fig. 2.4: Precessão do vetor magnetização M quando o campo aplicado B_1 é aplicado fora de ressonância. 20
Fig. 2.5: Relaxação longitudinal 21
Fig. 2.6: Relaxação transversal 22
Fig. 2.7: Forma Lorentziana das linhas de absorção X'' e dispersão X' 24
Fig. 2.8: Níveis de energia para um núcleo de spin $\mathrm{I} = 3/2$, sujeito a um campo magnético. 25
Fig. 2.9: Comportamento de um conjunto de spins no referencial rotatório por aplicação de uma sequência de spin eco. 34
Fig. 2.10: Sinal de spin eco no referencial fixo. 34
Fig. 2.11: Representação da magnitude de sinal de uma sequência de recuperação inversão, em função deTI. 36
Fig. 2.12: Representação de uma sequência de impulsos múltiplos ($\pi/2$-$\pi\mathrm{n}$) 38

Capítulo 3

Fig. 3.1: PS2-B 42
Fig. 3.2: Esquema simplificado das três unidades do PS2-B. 43
Fig. 3.3: Módulo Mainframe – Transmissor/Recetor à esquerda; Sintetizador à direita. 44
Fig. 3.4: Módulo Mainframe – Programador de impulsos à esquerda; Lock-In/varredura de frequências à direita. 44
Fig. 3.5: Vista superior do magneto. 44
Fig. 3.6: Controlador: à esquerda, controladores de temperature; à direita, controladores degradiente de campo. 45
Fig. 3.7: Esquema simplificado dos constituintes do PS2-B intervenientes na operação em modo pulsado. 46
Fig. 3.8: Esquema funcional simplificado do módulo Sintetizador. 46
Fig. 3.9: Esquema funcional simplificado do módulo Programador de Impulsos. 48
Fig. 3.10: Esquema funcional simplificado do módulo transmissor/recetor. 49
Fig. 3.11: Diagrama do sub-bloco de entrada/saída 50
Fig. 3.12: a) Díodo ideal: símbolo; b) curva caraterística de um díodo ideal. 51
Fig. 3.13: Curva caraterística de um díodo de silício. 52
Fig. 3.14: a) Conjunto de diodos “back-to-back”; b) Curva caraterística de díodos “back-to-back”. 52
Fig. 3.15: Dispositivo “de duas portas”, ondas incidentes e refletidas em cada “porta”. 53
Fig. 3.16: Acoplador direcional/dispositivo “de quatro portas”. 54
Fig. 3.17: a) Diagrama do circuito do sub-bloco de entrada/saída (x – antinodo / I – nodo); b) modo transmissor, impulso RF ON; c) modo recetor. 54
Fig. 3.18: Diagrama de blocos do módulo sintetizador, com identificação de sistema de deteção em fase. 57
Fig. 3.19: a) O detetor sensível à fase tem dois sinais de entrada e um sinal de saída; b) ondas sinusoidais de igual frequência mas fases distintas; c) a saída do detetor sensível à fase é dependente da diferença de fase. 57
Fig. 3.20: Ilustração de um espectro de uma saída de modulador multiplicador que tem como entrada de referência $A'c\cos 2\pi ft = A'c\cos\omega t$ uma onda modulada, sinal RF $Ac\cos 2\pi ft = Ac\cos\omega t$; Φ, representa o desvio de fase entre os dois sinais de entrada. 58
Fig. 3.21: Esquema de um detector em quadratura. 59
Fig. 3.22: Esquema de posicionamento dos magnetos e bobina da amostra, e especificações do magneto 61
Fig. 3.23: a) Símbolo do termístor; b) Aspeto físico típico de um termístor; c) curva caraterística típica de um termístor $2{,}11$. 61
Fig. 3.24: Esquema de um dispositivo termoelétrico (Peltier). 62

Fig. 3.25: Diagrama de blocos do controlador de temperatura. 65
Fig. 3.26: Ponte de Wheatstone. 65
Fig. 3.27: Diagrama de blocos representativo de um sistema PID. 67
Fig. 3.28: Superior: Vista da face anterior do interior do magneto permanente. Inferior: Diagrama do circuito da sonda de prova. 68
Fig. 3.29: Esquerda: Impulso de radiofrequência retangular de elevada frequência e curta duração. Direita: Distribuição de frequências correspondentes a um impulso de frequência $\nu 0$ e duração $\tau = tp$. 69
Fig. 3.30: Esquerda: Sonda de Captação. Direita: Sinal da sonda de captação durante um impulso de RF. 70

Capítulo 4

Fig. 4.1: Esquema representativo da conexão entre as três unidades do espectrómetro. 74
Fig. 4.2: Sinal do impulso de RF sobre a sonda de prova observado em osciloscópio. 75
Fig. 4.3: a) Estudo da amplitude máxima do sinal de FID por variação da frequência (Glicerina); b) Sinal de saída I do sistema detetor de fase com batimentos; c) Sinal de saída I do sistema detetor de fase sem batimentos. 77
Fig. 4.4: Sinal de um impulso π antes a) e após ajuste (b); erro de ajuste, sinal I invertido. 78
Fig. 4.5: Sinal de FID, água destilada: a) sem ajuste de campos de gradiente (todos os gradientes a zero); b) com ajuste de campos de gradiente ($X: +0.6; Y: +2.68; Z: +0.8; Z2: -2.2$). 80
Fig. 4.6: Gráfico da variação da amplitude de sinal de FID por aumento do período, tempo de repetição entre impulsos (TR) para a água destilada. 82
Fig. 4.7: Esquerda: Gráfico de uma sequência de recuperação de inversão: variação da amplitude do sinal por aumento do tempo entre impulsos, para a água destilada. 84
Fig. 4.8: Esquerda: Sequência de eco de spins simples: variação da amplitude do sinal por aumento do tempo entre impulsos, para a água destilada. 85
Fig. 4.9: Sequência de eco de spins com vários impulsos π, para a água destilada: a) Carr Purcell; b) Meiboom Gill respeitando um tempo $\tau = 0.05s$. 86
Fig. 4.10: Diagrama da sequência de impulsos de eco de spins múltiplos; b) Decaimento da amplitude dos sinais de eco em função do tempo. 87
Fig. 4.11: Sinal de FID: a) água destilada; b) FC43. 88
Fig. 4.12: a) Sinal I fora de ressonância e sinal FID; b) Transformada de Fourier do sinal I. 89

Capítulo 5

Fig. 5.1: Estudo da amplitude máxima do sinal de FID por variação da frequência, para amostras líquidas de núcleos de $^{1}_{1}\mathrm{H}$. 95
Fig. 5.2: Gráfico respeitante aos valores de relaxação longitudinal em função da viscosidade para amostras líquidas com núcleos de $^{1}_{1}\mathrm{H}$. 97
Fig. 5.3: Gráfico respeitante aos valores de relaxação transversal em função da viscosidade para amostras líquidas com núcleos de $^{1}_{1}\mathrm{H}$. 99
Fig. 5.4: Espetro de frequências por aplicação da transformada de Fourier 104
Fig. 5.5: Estrutura molecular: a) água; b) hidrocarbonetos (alcano); c) glicerina. 105
Fig. 5.6: Gráfico respeitante aos valores de relaxação longitudinal em função da densidade para amostras sólidas com núcleos de $^{1}_{1}\mathrm{H}$. 107
Fig. 5.7: Gráfico respeitante aos valores de relaxação transversal em função da densidade para amostras sólidas com núcleos de $^{1}_{1}\mathrm{H}$. 109
Fig. 5.8: Sequência Carr-Purcell para as amostras de silicone de elevada resistência e Buna-N 110
Fig. 5.9: Espetros de frequência por aplicação da transformada de Fourier, FFT, para diferentes amostras sólidas de núcleos de hidrogénio (fora de ressonância). 112
Fig. 5.10: Estrutura molecular: a) Buna-N; b) Silicone. 113
Fig. 5.11: Espetros de frequências por aplicação da transformada de Fourier, FFT: água destilada e silicone de elevada resistência. 105
Fig. 5.12: Espetros de frequências de alta resolução de uma amostra de polibutadieno, Buna-N. 106
Fig. 5.13: Gráfico respeitante aos valores de relaxação longitudinal em função da viscosidade para amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}\mathrm{F}$. 117
Fig. 5.14: Sequência eco de spins simples para determinação de T_2. 119
Fig. 5.15: Gráfico respeitante aos valores de relaxação transversal em função da viscosidade para amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}\mathrm{F}$. 120
Fig. 5.16: Sinal de FID para as amostras constituídas por núcleos de $^{19}_{9}\mathrm{F}$. 121
Fig. 5.17: Espetros de frequência por aplicação da transformada de Fourier, FFT, para diferentes amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}\mathrm{F}$ (fora de ressonância). 122
Fig. 5.18: Estrutura molecular: a) FC 43; b) HT 110. 123
Fig. 5.19: Exemplo de uma sequência de eco de spins para uma amostra de Teflon. 125
Fig. 5.20: a) Sinal de FID para a amostra de Teflon; b) determinação de T_2^*. 125
Fig. 5.21: Esquerda: Espetro de frequência por aplicação da transformada de Fourier, FFT, para a amostra de Teflon (fora da condição de ressonância). Direita: Estrutura molecular do Teflon. 126
Fig. 5.22: Sinal de FID para as amostras de tecidos biológicos. 129

Fig. 5.23: Espetros de frequências por aplicação da Transformada de Fourier, FFT, para amostras de tecidos biológicos (fora de ressonância). 131
Fig. 5.24: Sequência Carr-Purcell para uma amostra de água destilada com variação do gradiente y. Determinação do valor de gradiente de campo aplicado. 133
Fig. 5.25: Sequência Carr-Purcell para uma amostra de ciclohexano com variação do gradiente y. Determinação do valor de coeficiente de difusão. 134

Capítulo 6

Fig. 6.1: Esquerda: Dependência dos tempos de relaxação T_1 e T_2 da variação da razão viscosidade/temperatura absoluta (η/T) para uma amostra de glicerina; Direita: Dependência de T_1 e T_2 relativamente a τc. 140
Fig. 6.2: Comparação de valores experimentais de T_1 e T_2. Esquerda: Resultados para amostras contendo núcleos de $^{1}_{1}H$; Direita: Resultados para amostras contendo núcleos de $^{19}_{9}F$. 141
Fig. 6.3: Comparação de valores experimentais de T_1 e T_2 para amostras sólidas. 143
Fig. 6.4: Tempos de relaxação T_1 e T_2 para amostras biológicas. 144

Anexo I

Fig. I.1: Circuito equivalente a um troço elementar δz de uma linha de transmissão. 150
Fig. I.2: Comprimento de uma linha em circuito aberto na terminação. 152

Anexo II

Fig. II.1: Imagem da unidade controlador com referência dos seus constituintes. 157
Fig. II.2: Imagem da unidade “mainframe” com visualização dos displays dos módulos sintetizador, programador de impulsos e lock-In/Sweep (só para funcionamento em modo contínuo). 158
Fig. II.3: A. Sonda de captação; B – Amostra. Em ambas as imagens identifica-se o o-ring, posicionado a uma distância de 39 mm do centro do solenoide da sonda e da amostra. 160
Fig. II.4: Esquerda: Representação da vista superior do magneto, com identificação da câmara da amostra e condensadores de ajuste. Direita: chave específica para ajuste dos condensadores. 161
Fig. II.5: Imagem de osciloscópio de ambas as saídas do “PSD”. 161
Fig. II.6: Imagens de osciloscópio da variação da altura de posicionamento da amostra. 162
Fig. II.9: Imagens de osciloscópio ilustrativas da variação do volume da amostra. 163

Lista de abreviaturas

BPF	-	Filtro passa-banda
CP	-	Carr-Purcell
CW	-	*Continuous wave*
FC	-	Fluorocarbonetos
FFT	-	*Fast Fourier Transform*
FID	-	*Free Induction Decay*
FWHM	-	*Full-Width Half-Maximum*
IRM	-	Imagem Ressonância Magnética
LED	-	*Light Emitting Diode*
LNA	-	*Low-Noise Amplifier*
MG	-	Meiboom-Gill
NF	-	*Noise Figure*
PET	-	*Positron Emission Tomography*
PID	-	*Proportional-Integral-Derivative Controller*
PSD	-	*Phase-Sensitive Detector*
PW	-	*Pulsed wave*
RF	-	Radiofrequência
RI	-	Recuperação de Inversão
RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear
SPECT	-	*Single Photon Emission Computed Tomography*
T_1	-	Tempo de relaxação longitudinal
T_2	-	Tempo de relaxação transversal
TC	-	*Time constant*
TR	-	Tempo de Repetição/Período
VGA	-	Amplificador de ganho variável

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo é feita uma breve abordagem à técnica de ressonância magnética, de forma simples e ilustrativa. Este tema é a base desta dissertação, em que se trata maioritariamente da exploração de um espectrómetro de RMN. Descreve-se, de seguida, o enquadramento desta dissertação no âmbito do curso de Mestrado em Física Médica, especificando-se ainda o equipamento utilizado. Segue-se a apresentação dos objetivos gerais e específicos desta dissertação e finaliza-se com a descrição da estrutura da dissertação.

1.1 A técnica de Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é utilizada em diversos domínios de aplicação, tais como a espetroscopia por RMN, na caraterização de compostos químicos e a imagem por RMN na medicina. Todas essas aplicações têm por base a análise do sinal de RMN.
Através dos estudos por espectroscopia de RMN é possível extrair informação sobre a estrutura molecular, o ambiente químico em que se encontra um núcleo, e as interações moleculares [1]. Pode-se afirmar que a RMN é uma técnica experimental que tira partido dos núcleos magnéticos que funcionam como sondas locais informativas da estrutura molecular e do ambiente químico [1]. Assim, a RMN permite obter informação local, podendo ser utilizada para a formação de imagem médica. Desde a sua implementação, a imagem por ressonância magnética (IRM) tem sido alvo de grande investimento, quer a nível tecnológico quer no estudo e aperfeiçoamento de técnicas de aquisição de imagem, dadas as suas caraterísticas em relação a outras técnicas de imagiologia. Tal como qualquer outra técnica de imagem tomográfica, a IRM representa a distribuição espacial de uma quantidade física mensurável. A IRM consegue gerar imagens sectoriais a duas dimensões em qualquer orientação, imagens volumétricas tridimensionais, ou até mesmo imagens a quatro dimensões representativas da distribuição espectral espacial, sem necessidade de ajuste das componentes mecânicas do equipamento responsáveis pela formação da imagem [2]. Sublinhe-se, ainda, a grande flexibilidade que a técnica proporciona em termos dos mecanismos de contraste das imagens. Além disso, os sinais de RMN usados para a formação da imagem provêm diretamente do objeto, sem que haja administração de dose de radiação ionizante para o paciente, tal como ocorre nas imagens de SPECT (*Single Photon Emission Computed*

Tomography) ou de PET (*Positron Emission Tomography*) em que é necessária a administração de isótopos radioativos, ou nas imagens de Raios-X, onde é usada uma fonte externa emissora de radiação ionizante para a formação de imagem [2]. Dadas as suas caraterísticas e tratando-se de um método não invasivo, a imagem por ressonância magnética passou a ser um dos métodos de diagnóstico de eleição em diversas áreas clínicas.

As primeiras experiências de RMN remontam a 1946, quando Edward Purcell, em Harvard, e Felix Bloch, em Stanford, submeteram amostras a um campo magnético uniforme e observaram a resposta dos núcleos a um campo de radiofrequência contínuo, configurado em ressonância [2]. Nicolaas Bloembergen colaborou nos estudos desenvolvidos, sendo o responsável pela construção do primeiro equipamento de RMN. Mais tarde, em 1950, Erwin Hahn observou o sinal de *Free Induction Decay* (FID) e o sinal de eco de spins, que ocorre na aplicação de uma sequência de dois impulsos [3]. Apesar do fenómeno físico de RMN ter sido descrito pela primeira vez em 1946, em artigos publicados na Physical Review [4,5,6], só passados trinta anos é que surgiram as primeiras imagens do corpo humano por RMN, dada a complexidade deste método de imagiologia e à necessidade de sistemas de aquisição e de processamento rápidos e de elevada capacidade [7].

O sinal de RMN resulta da interação da matéria, especificamente dos momentos magnéticos nucleares, com um campo de radiação na gama das radiofrequências, e está associado a transições entre níveis energéticos correspondentes a estados de energia inicial e final do momento magnético de um núcleo [1,2]. São os núcleos atómicos que possuem momento magnético que intervêm neste fenómeno. Tal é o caso do átomo de hidrogénio, que possui como núcleo um protão. Os protões são partículas carregadas positivamente, que possuem spin ou momento angular (spin nuclear), e momento magnético. A relação entre o momento angular e o momento magnético é dada pela expressão $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$ [1].

Na presença de um campo magnético, os momentos magnéticos nucleares ficam sujeitos a um momento de força e executam um movimento de precessão. Os níveis energéticos entre os quais ocorrem as transições que dão origem ao sinal de RMN, correspondem às diferentes orientações permitidas do spin nuclear em relação à direção do campo magnético aplicado. Os valores da diferença de energia entre dois níveis energéticos, ΔE, relativos às transições magnéticas nucleares são muito pequenos e, por isso, a frequência que lhe está associada situa-se entre os valores típicos das radiofrequências [8]. A figura 1.1 ilustra esquematicamente um núcleo magnético e respetivo momento magnético, e o gráfico da direita mostra a variação de energia entre estados energéticos associados a dois estados de orientação do spin nuclear relativamente ao campo magnético aplicado, quando a intensidade do campo magnético varia continuamente desde um valor nulo até um valor B_0.

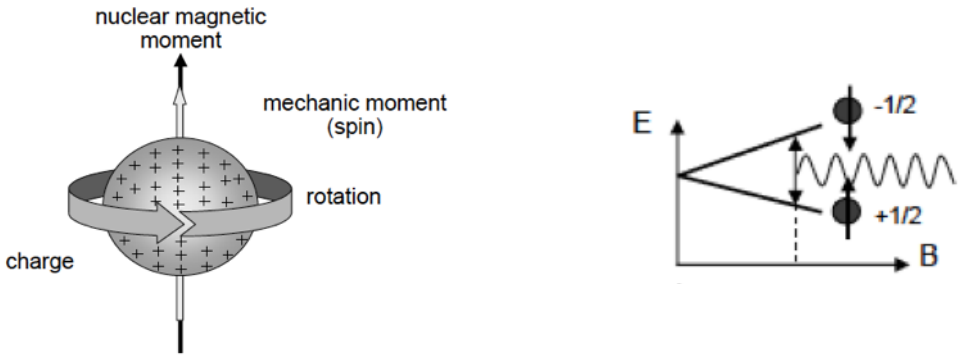


Fig. 1.1: Esquerda: Representação de um núcleo magnético; Direita: Gráfico da variação de energia por variação da intensidade de campo magnético. Representação esquemática dos estados energéticos de um spin nuclear e emissão de energia por transição entre estados energéticos, responsável pela geração de sinal de radiofrequência. Adaptado de [9].

Na presença adicional de um campo magnético oscilatório B_1, perpendicular ao campo estacionário B_0, são estimuladas transições entre os estados energéticos [1]. Finda a aplicação do campo B_1, os spins nucleares tendem a voltar à sua situação de equilíbrio ocorrendo emissão de energia, equivalente à diferença energética entre estados, sendo este processo, designado de fenómeno de relaxação, a base de formação do sinal de RMN. A relaxação dos spins está na origem do interesse na análise do sinal de RMN para caraterizar o meio material, pois depende das interações (trocas de energia, desfasamentos) entre spins e a sua vizinhança (figura 1.2). Denomina-se por processo de relaxação spin-spin (T_2) a perda de coerência no alinhamento dos spins resultante de interações diretas entre os spins de núcleos diferentes. Por relaxação spin-rede (T_1) denomina-se o processo de transferência de energia para o meio externo ao sistema de spins [10]. T_1 representa o tempo de relaxação longitudinal e T_2 o tempo de relaxação transversal. Através da leitura dos sinais de RMN, de FID e de eco de spins, e por aplicação de diferentes tipos de sequências de impulsos, é possível determinar os referidos tempos de relaxação.

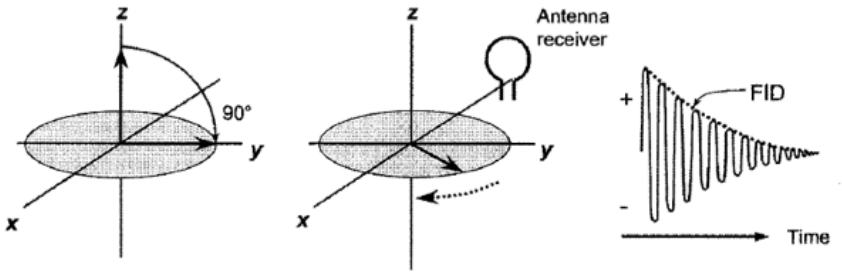


Fig. 1.2: Representação da precessão da magnetização transversal aquando do retorno ao estado de equilíbrio. A energia libertada induz na bobina recetora o sinal representativo da magnetização transversal, única detetável. Produção de um sinal de FID, com oscilação à mesma frequência da precessão dos spins (frequência de Larmor), que decai no tempo devido à perda de coerência de fase. Adaptado de [11].

Em imagem por ressonância magnética, o valor da intensidade de cada pixel de uma imagem é dependente de inúmeros fatores: da densidade de spin nucleares; do tempo de relaxação longitudinal T_1; do tempo de relaxação transversal T_2; das movimentações moleculares (como efeito de difusão); entre outros. A contribuição de cada um destes parâmetros para a imagem pode ser incrementada ou diminuída através de ajuste dos parâmetros de aquisição, criando-se contraste na imagem de acordo com o objeto em estudo (figura 1.3) [2,7]. Por este motivo é importante o conhecimento dos tempos de relaxação de diferentes núcleos. Atualmente são também bastante utilizadas imagens de difusão, com base na difusão molecular da água, que é totalmente dependente do ambiente fisiológico e anatómico do organismo em estudo. Estas imagens têm particular interesse em neurologia, dado o possível mapeamento dos feixes axonais e fibras de melanina (figura 1.3) [2,12].

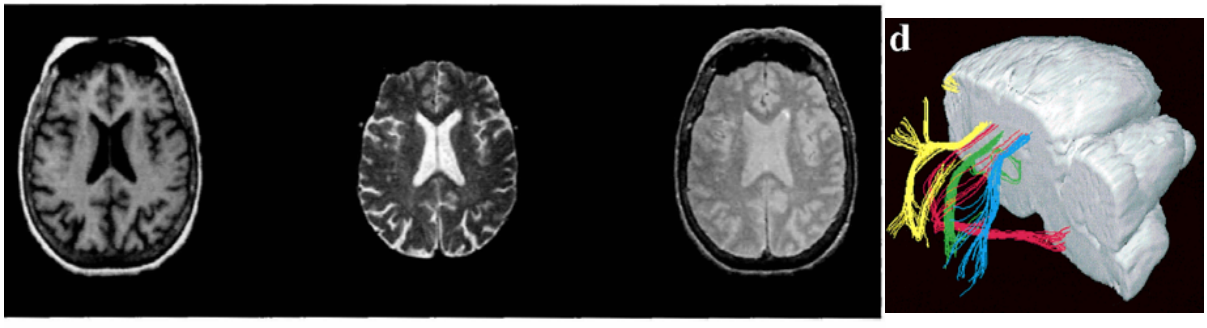


Fig. 1.3: Esquerda: Imagens de Ressonância Magnética Nuclear em corte axial de um cérebro humano, adquiridas com diferentes protocolos. Da esquerda para a direita: imagem ponderada em T_1, imagem ponderada em T_2, imagem ponderada na densidade protónica. Adaptado de [3]; Direita: Imagem de ressonância magnética por difusão, visualização 3D das fibras de melanina após reconstrução. Adaptado de [12].

A figura 1.4 representa o esquema básico de um equipamento de ressonância magnética: um emissor de impulsos de radiofrequência; o magneto; uma bobina transmissora/recetora; e um recetor de sinais de radiofrequência. Os equipamentos de RMN devem possuir um campo magnético homogéneo e de intensidade suficiente para que sejam detetados os sinais de radiofrequência emitidos aquando da relaxação dos spins nucleares. O objeto em estudo é colocado no interior do magneto. A bobina de radiofrequência recebe o impulso de radiofrequência do transmissor, e cria o campo magnético B_1 perpendicular a B_0, aplicando o impulso eletromagnético de radiofrequência à amostra, excitando os spins nela contidos. Após excitação, os núcleos emitem a radiação eletromagnética originária da ocorrência das transições energéticas. Esta radiação é detetada pela bobina, sendo o sinal transferido para o recetor, constituído por unidades eletrónicas de processamento de sinal [2].

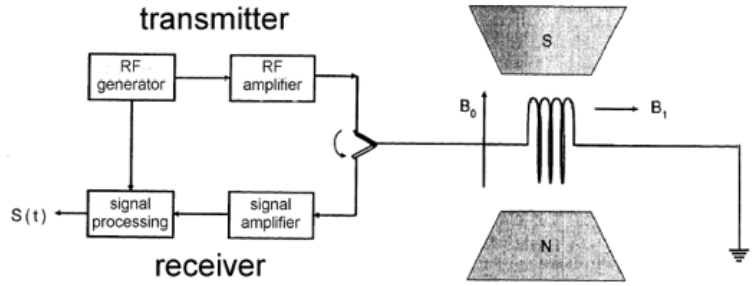


Fig. 1.4: Esquema representativo das unidades básicas de um equipamento de RMN: emissor de impulso de radiofrequência; magneto; bobina transmissora/recetora; recetor de sinais de radiofrequência. Adaptado de [9].

O trabalho apresentado nesta dissertação tem por base a exploração de um equipamento de RMN, para que possam através dele ser demonstrados os aspetos básicos de RMN.

1.2 Enquadramento do trabalho

O trabalho apresentado nesta dissertação surge no âmbito do Mestrado em Física Médica, mais concretamente associado ao tema de Imagiologia por Ressonância Magnética. O departamento de Física e Astronomia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto dispõe de um equipamento de RMN básico, o PS2-B, desenvolvido exclusivamente com objetivos de ensino. Este equipamento foi desenvolvido pela empresa americana, TeachSpin, em parceria com diversas universidades americanas. Os sistemas eletrónicos foram desenhados pelo Dr. Norman Jarosik, do Departamento de Física da Universidade de Princeton. O projeto proposto para esta dissertação teve por base o estudo e a experimentação do equipamento, para que o mesmo possa ser integrado no ensino experimental a nível de mestrado. Este equipamento está desenhado para operar tanto em modo contínuo como pulsado. Nesta dissertação, foi explorada a aquisição de sinal RMN em modo pulsado. A figura 1.5 mostra o PS2-B e suas unidades constituintes. Apesar do equipamento se encontrar provido de um manual de instruções de funcionamento, ao longo da sua leitura foram detetadas múltiplas deficiências. Dado este fato, foi necessária uma dedicação extra ao estudo do PS2-B, tendo sido analisada minuciosamente cada componente, de forma a compreender de forma integral o seu funcionamento, e permitir a sua utilização experimental.

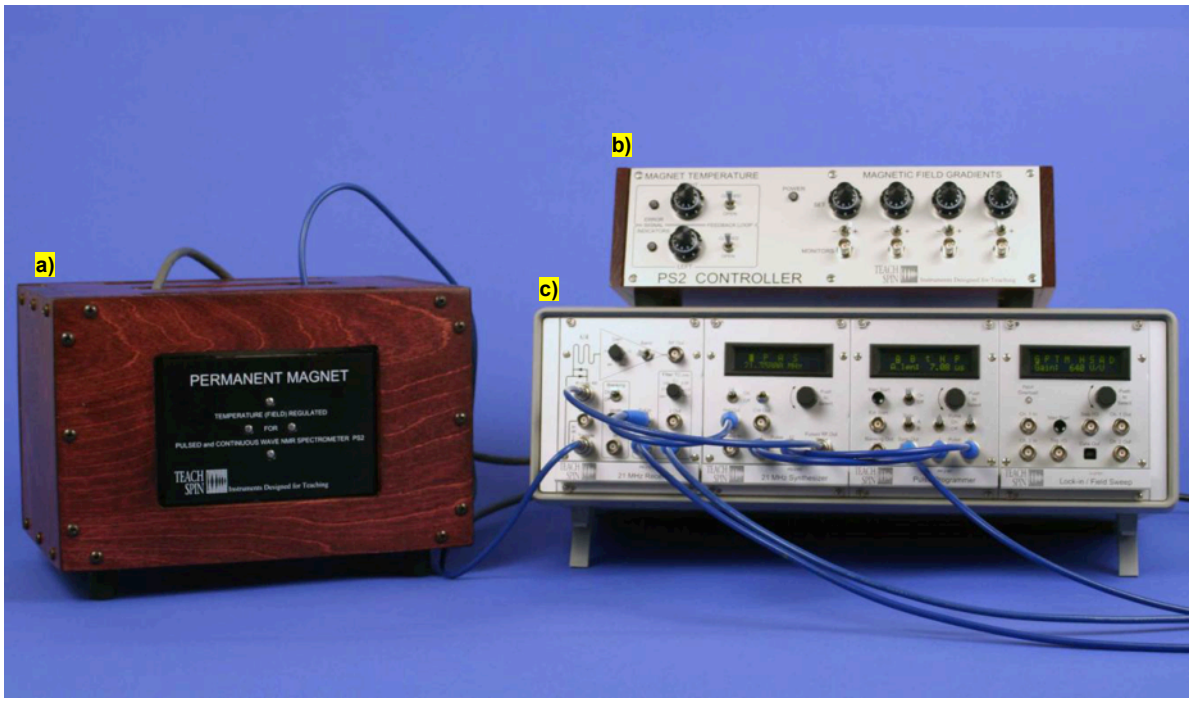


Fig. 1.5: Apresentação do PS2-B: a) magneto; b) controlador de temperatura e bobinas de gradiente; c) mainframe. Adaptado de [13].

No interior do magneto encontra-se a bobina da amostra, que neste equipamento é uma bobina transmissora/recetora. A bobina da amostra encontra-se conectada ao "*mainframe",* que consiste na unidade eletrónica responsável pela programação, envio e receção de impulsos de radiofrequência. Dada a elevada sensibilidade térmica do material constituinte do magneto, o PS2-B é dotado de um controlador de temperatura conectado ao magneto. Através da mesma unidade de controlo, é possível ainda ajustar as bobinas de gradiente, x, y, z e z^2. Notar que o equipamento utilizado não é dotado de qualquer unidade de armazenamento ou recolha de dados. No entanto, o PS2-B é facilmente conectado a um osciloscópio digital ou a outro instrumento de aquisição. Para esta dissertação, foi utilizado um osciloscópio digital para a observação e registo do sinal.

Através do PS2-B é possível a análise de amostras líquidas ou sólidas, contendo núcleos de hidrogénio (^1_1H) ou núcleos de flúor ($^{19}_9F$), tornando possível o estudo de inúmeras amostras. Apesar do PS2-B apresentar uma gama de frequências de 1 a $30MHz$, toda a parte electrónica integrante do equipamento foi desenvolvida e otimizada para a deteção de protões. É possível a análise de núcleos de flúor dada a proximidade do valor de frequência de Larmor entre os dois tipos de núcleo, sendo de $21.29\,MHz$ para protões e de $20.02\,MHz$ para núcleos de flúor. Programando corretamente o PS2-B, podem ser efetuadas experiências por aplicação de um ou múltiplos impulsos de radiofrequência. Por aplicação de sequências de impulsos, é possível a determinação dos tempos de relaxação transversal, T_2, e de relaxação longitudinal, T_1. Aplicando a transformada de Fourier no osciloscópio, é facilmente realizada a análise do espetro de RMN. Outra possibilidade de utilização do PS2-B é na determinação do coeficiente de difusão de uma amostra, uma vez conhecido o gradiente de campo aplicado aquando da aquisição de sinal [13].
Por forma a facilitar futuras utilizações, toda a informação recolhida e analisada encontra-se devidamente descrita nesta dissertação. No sentido de melhorar a aquisição de sinal, foram ainda analisados em pormenor fatores condicionantes à mesma, estando também os dados obtidos expostos nesta dissertação.

1.3 Objetivos do trabalho

Esta dissertação assenta em dois objetivos principais:

- estudo e descrição do espectrómetro de RMN, o PS2-B;
- aplicação de diferentes técnicas experimentais, através do PS2-B, para estudo dos fenómenos de RMN.

Com a realização deste trabalho pretendeu-se apresentar uma descrição da constituição e funcionamento do PS2-B de uma forma detalhada e, simultaneamente, simples, de modo que possa ser compreendido facilmente por futuros utilizadores.

Relativamente ao estudo do equipamento PS2-B, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- expor, de forma clara, a descrição de todos os componentes do espectrómetro e seu modo de funcionamento;
- identificar as limitações do equipamento;
- identificar possíveis fontes de erro na aquisição de sinal e respetiva solução;
- aplicar diferentes métodos de análise de sinal através do PS2-B;
- aprovar o equipamento para aplicações futuras.

Quando devidamente estudado, o equipamento foi testado, seguindo-se a realização de diferentes técnicas experimentais, utilizando quer amostras líquidas e sólidas com núcleos de $^{1}_{1}H$, quer amostras líquidas e sólidas com núcleos de $^{19}_{9}F$. As diferentes experiências realizadas tiveram como objetivos específicos:

- estudo da resposta em frequência dos spins nucleares e relação da resposta com o valor da constante de relaxação T_2^*;
- observação do sinal de FID e determinação da constante de relaxação T_2^*;
- realização de uma sequência de recuperação de inversão para determinar a constante de relaxação T_1 por diferentes métodos (ajuste à curva exponencial e T_{null});
- observação do sinal de eco de spins e realização de uma sequência de eco de spins simples para determinação da constante de relaxação T_2;
- realização de sequências de múltiplos ecos, Carr-Purcell e Meiboom-Gill, também para determinação da constante de relaxação T_2;
- cálculo do valor da constante T_2' com base nos dados obtidos;
- comparação dos diferentes métodos aplicados para determinação de cada constante de relaxação;

- comparação dos resultados experimentais obtidos com resultados bibliográficos recolhidos de experiências semelhantes;
- cálculo da variação espacial da intensidade do campo magnético estático;
- observação dos espetros de resposta em frequência por aplicação da transformada de Fourier a um sinal de FID;
- determinação do número de estados inequivalentes presentes em cada amostra, por análise do espetro de frequências;
- determinação de valores de coeficiente de difusão .

Relativamente às experiências realizadas, pretendeu-se:
- verificar o efeito do valor de viscosidade das amostras nos tempos de relaxação;
- determinar e comparar tempos de relaxação de amostras líquidas e sólidas;
- validar o PS2-B para estudos de tecidos biológicos;
- salientar a importância da aplicação de RMN no estudo e caracterização de materiais, especificamente pela observação e determinação do número de estados inequivalentes presente numa molécula;
- validar o PS2-B para determinação de valores do coeficiente de difusão;

1.4 Estrutura da dissertação

Estruturalmente, esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.
Neste primeiro capítulo, apresentou-se uma abordagem geral ao tema desta dissertação – aplicação de RMN pulsada com o PS2-B, e descreveu-se os objetivos do trabalho.

O segundo capítulo respeita à apresentação da temática de RMN, sendo feita uma descrição sintética, quer sob o ponto de vista clássico, quer numa abordagem quântica. É feita referência, ainda, à deteção de sinal em RMN e são descritos os sinais básicos de RMN: sinal de FID e sinal de eco de spins. Sendo a base do trabalho experimental posteriormente elaborado, são descritos os métodos de determinação dos tempos de relaxação, T_1 , T_2 e T_2^*. Dada a sua importância, é ainda abordado o efeito de difusão molecular na aquisição de sinal de RMN.

No terceiro capítulo, é descrito detalhadamente o equipamento PS2-B utilizado, e o seu modo de funcionamento, em RMN pulsada. Cada módulo interveniente neste modo de funcionamento, assim como cada componente funcional, é descrito, sendo feita alusão às suas particularidades. Este capítulo é acompanhado de um anexo (Anexo I) onde é feita a descrição mais detalhada de certos componentes essenciais ao funcionamento do equipamento. A oportunidade deste capítulo justifica-se pelas grandes lacunas detetadas ao longo da leitura do manual de operação do equipamento, e pela consequente necessidade de preparar um texto coerente e necessário para futura utilização do equipamento. No entanto, toda a parte experimental apresentada nesta dissertação é facilmente compreendida através dos restantes capítulos, sem análise de pormenor do conteúdo deste capítulo.

O quarto capítulo pode ser dividido em duas secções. Numa primeira parte, é descrita toda a informação básica relativa à utilização do equipamento sob um ponto de vista prático, sendo incluída a análise de possíveis fontes de erro na aquisição de sinal. A segunda parte sumariza as técnicas utilizadas na análise de todas as amostras, uma vez que foi respeitada sempre a mesma metodologia. Este capítulo é acompanhado de um anexo (Anexo II) onde se encontram descrições extensas sobre o equipamento que sustentam a informação sumária descrita no capítulo quarto.

No quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos, sendo incluída a sua análise e efetuada comparação bibliográfica sempre que possível.

Por último, o sexto capítulo é referente às conclusões obtidas através do trabalho experimental realizado. Para além de uma discussão dos resultados, são apresentadas algumas recomendações e sugestões para futuras utilizações do PS2-B. No final, é apresentado um breve comentário geral.

Referências Bibliográficas

1. Victor M. S. Gil, Carlos F. G. C. Geraldes. Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos, Métodos e Aplicações. Fundação Calouste Gulbenkian. 2ºEdição. 2002 ISBN: 972-31-0969-7
2. Zhi-Pei Liang, Paul C. Lauterbur. Principles of magnetic resonance imaging, A signal Processing Perspective. IEEE Press Series on Biomedical Engineering. 2000. ISBN: 0-7803-4723-4
3. P. Dhawan. Medical Image Analysis. IEEE Press Series on Biomedical Engineering. Second Edition. 2011. ISBN 978-0-470-622056
4. E. M. Purcell, H. C. Torrey, e R. V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. Phys. Rev. 69, 37 January, 1946
5. F. Bloch, W. W. Hansen, e M. Packard. The Nuclear Induction Experiment. Phys. Rev. 70, 474. October 1946
6. N. Bolemberg, E. M. Purcell e R. V. Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absortion. Phys. Rev. 29, December 1947
7. Alessandro A. Mazzola. Ressonância magnética: princípios de formação de imagem e aplicações em imagem functional. Revista Brasileira de Física Médica. 2009;3(1):117-29
8. António Rocha Gonsalves, Teresa Pinho e Melo. Espectroscopia de Ressonância Magnética e Nuclear. Imprensa da universidade de Coimbra. 2006 ISBN: 972-8704-84-4
9. Lothar Schad. Master‘s Program in Medical Physics, Physics of Imaging Systems. University of Heidelberg. 2008
10. André Bathista, Maria Inês Bruno Tavares. Introdução a Relaxação Magnética Nuclear. Lulu Press Inc. 2010 ISBN: 978-0-557-63414-9
11. Bushberg Jerrold T. et al. The essential Physics for Medical Imaging. Second Edition. Lippincott Williams & Willkins. 2001
12. Susumu Mori. Peter B. Barker. Diffusion Magnetic Resonance Imaging: Its Principle and Applications. THE ANATOMICAL RECORD (NEW ANAT.) 257:102–109, 1999
13. TeachSpin Support Staff. Pulsed/CW NMR Spectrometer PS2-A/B/C INSTRUCTOR’S MANUAL. TeachSpin Inc.

Capítulo 2

Ressonância Magnética Nuclear

Introdução

Este capítulo tem por objetivo principal realizar uma revisão teórica sobre os princípios físicos da espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), sendo abordada tanto a sua descrição clássica como quântica. Tal como outras formas de espectroscopia, a RMN trata da interação da radiação eletromagnética com a matéria, especificamente da ação de um campo magnético (por aplicação de um impulso de radiofrequência). Desta ação resulta excitação do sistema de spins constituintes da matéria. Imediatamente após o impulso, o sistema de spins tende a voltar ao seu estado de equilíbrio libertando a energia absorvida – fenómeno de relaxação. Esta energia é detetável numa bobina recetora devidamente orientada, obtendo-se assim o sinal de RMN. Este sinal é caraterístico do sistema, uma vez que contém informação quanto à sua estrutura molecular. Por aplicação de impulsos de radiofrequência de diferente intensidade e usando inclusive sequências de impulsos, é possível obter diferentes tipos de sinais de RMN. A coleção de múltiplos sinais sob a forma de uma matriz leva ao conceito de imagem por RMN. Através de sequências específicas é feita a medição dos tempos de relaxação dos sistemas de spins. São vários os fatores que interferem na espectroscopia por RMN, destacando-se o efeito de difusão molecular.

2.1 RMN: Descrição Clássica

O fenômeno físico de ressonância magnética nuclear baseia-se no fato dos núcleos atómicos possuírem **momento angular**, $\vec{J}$, designando-se por **spin nuclear** o momento angular total de um núcleo. Associado ao spin nuclear, certos núcleos apresentam **momento magnético,** $\vec{\mu}$. Notar que um núcleo só é magneticamente ativo se o seu número quântico de spin, I, for diferente de zero, o que corresponde a núcleos com número de massa ímpar ou a núcleos com número de massa par e número atómico ímpar (na secção 2.2 deste capítulo é feita a descrição quântica da RMN). A relação entre o momento angular e o momento magnético é dada pela expressão [1]:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \,, \qquad (2.1)$$

onde γ representa a razão giromagnética, característica de cada tipo de núcleo. Esta razão giromagnética pode tomar um valor positivo ou negativo: quando γ é positivo, significa que o momento magnético é paralelo ao momento angular; se negativo, significa que o momento magnético tem sentido oposto ao momento angular. Na tabela 2.1 podem ser encontrados alguns valores de razão giromagnética para diferentes núcleos, estando ainda indicada a sua abundância natural [2].

Tabela 2.1: Razão giromagnética de alguns núcleos e sua abundância natural. Adaptado de [3, 4].

Núcleo	Abundância Natural (%)	Razão Giromagnética	
		$(\gamma)\ 10^{-6}\ rad\ s^{-1}T^{-1}$	$(\gamma)\ MHz\ T^{-1}$
^{1}H	99.98	267.520	42.577
^{2}H	0.015	41.066	6.539
^{13}C	1.108	67.283	10.708
^{15}N	0.365	-27.126	4.317
^{19}F	100	251.815	40.078
^{31}P	100	108.394	17.251

O núcleo de hidrogénio é particularmente relevante no contexto da imagem por RMN, uma vez que se trata do núcleo mais abundante nos sistemas biológicos, sendo variável a sua percentagem de órgão para órgão assim como na presença de doença. A acrescentar apresenta maior momento magnético, apresentando portanto elevada sensibilidade a RMN [3].

Quando um núcleo está sujeito a um campo magnético estático, $\vec{B}_0$, ao seu momento magnético é aplicado um momento de força, proporcional ao campo magnético aplicado, cuja direção é perpendicular ao momento angular do núcleo. A taxa temporal de variação do momento angular é dada por [1]:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \,. \qquad (2.2)$$

Admitindo que os núcleos são independentes, e atendendo à relação entre momento angular e momento magnético definida pela equação (2.1), obtém-se a taxa temporal de variação do momento magnético nuclear [1]:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}_0 \ . \qquad (2.3)$$

Note-se que a taxa temporal de variação do momento magnético é perpendicular ao momento magnético $\vec{\mu}$. Neste caso, o momento magnético precessa em torno da direção do campo magnético uniforme. Se considerarmos um sistema de coordenadas xyz, em que o campo magnético aplicado tem a direção z, a equação (2.3) desdobra-se nas equações que definem a dependência temporal das componentes do momento magnético [6], resultando na seguinte solução:

$$\begin{cases} \mu_{xy}(t) = \mu_{xy}(0)e^{-i\gamma B_0 t} \\ \mu_z(t) = \mu_z(0) \quad . \end{cases} \qquad (2.4)$$

Em (2.4), $\mu_{xy}(0)$ e $\mu_z(0)$ representam os valores iniciais de momento magnético, sendo que μ_{xy} representa a componente transversal do momento magnético em relação ao campo magnético $\vec{B}_0$, e μ_z a sua componente na direção do campo magnético. Estas equações descrevem o movimento de precessão de $\vec{\mu}$ em torno do eixo z (ou campo magnético $\vec{B}_0$), designado por **precessão nuclear** [6]. A figura 2.1 ilustra, esquematicamente, o movimento de precessão do momento magnético sob a ação de um campo magnético estático. O ângulo de desvio relativamente a z está relacionado com os valores de $\mu_{xy}(0)$ e $\mu_z(0)$ [1].

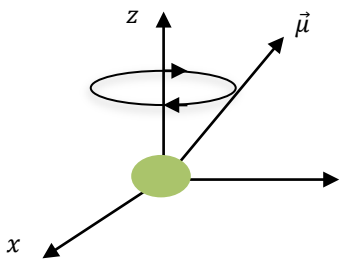


Fig. 2.1: Precessão de um spin nuclear em torno de um campo magnético.

Analisando a equação $\mu_{xy}(t) = \mu_{xy}(0)e^{-i\gamma B_0 t}$ facilmente se pode concluir que o movimento de precessão nuclear ocorre com frequência angular:

$$\omega_0 = \gamma\, B_0 \ , \qquad (2.5)$$

designada por **Frequência de Larmor**. Pela expressão (2.5), conclui-se que a frequência de Larmor é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético aplicado, B_0, e ao valor da razão giromagnética γ. Um sistema de spins, cujos núcleos precessam à mesma frequência de Larmor é designado por isocromático [1 – 3]. Na tabela 2.2 apresenta-se o valor de frequência de Larmor para diferentes núcleos, sob a ação de campos magnéticos com diferentes intensidades.

Tabela 2.2: Frequência de Larmor para diferentes núcleos sujeitos a campos magnéticos diferentes. Adaptado de [7,8].

Núcleo	Frequência de Larmor (MHz)				
	B_0 $0.5\,T$	B_0 $1\,T$	B_0 $1.5\,T$	B_0 $2.3\,T$	B_0 $14.1\,T$
^{1}H	21.289	42.577	63.865	100	600
^{2}H	3.269	6.539	9.804	15.3	92
^{13}C	5.354	10.708	16.062	25.1	151
^{15}N	2.159	4.317	6.476	9.930	60.874
^{19}F	20.039	40.078	60.116	94.1	564.7
^{31}P	8.626	17.251	25.877	40.5	243.1

Na prática, um sistema de spins é composto por múltiplos conjuntos de isocromáticos, verificando-se a existência de um intervalo de valores de frequência de Larmor. Tal ocorre maioritariamente devido a efeitos de **não-homogeneidade do campo magnético** $\vec{B}_0$ e a **efeitos de blindagem magnética** [3]. Pela equação (2.5) verificamos que spins com igual razão giromagnética irão apresentar frequências de Larmor diferentes em diferentes localizações espaciais devido à variação de intensidade do campo magnético. O efeito de **blindagem magnética** advém do fato do núcleo estar rodeado por eletrões orbitais, gerando-se em torno do núcleo um campo magnético microscópico, o qual afeta a frequência angular desse núcleo dependendo da sua posição na molécula. Neste sentido, resulta um campo magnético efetivo para cada núcleo que é dado por [1,3]: $\widehat{\mathrm{B}}_0 = \vec{B}_0(1-\sigma)$, sendo δ uma constante de blindagem magnética. A frequência de ressonância pode analogamente ser dada por $\widehat{\omega}_0 = \omega_0 - \Delta\omega = \omega_0(1-\sigma)$. Pela equação anterior, $\widehat{\omega}_0 = \omega_0 - \Delta\omega = \omega_0(1-\sigma)$, spins sujeitos a diferentes ambientes químicos apresentam variação do valor de frequência, mesmo que $\vec{B}_0$ seja perfeitamente homogéneo. A variação do valor de frequência $\Delta\omega$ é dependente da intensidade do campo magnético e da constante σ. Admitindo que o máximo desvio químico ocorre a $\omega_M/2$, a variação de frequências para um sistema de spins será $|\omega - \omega_0| \leq \omega_M/2$, sendo ω_M a largura de banda de frequências do desvio químico do sistema de spins [3,6].

O equipamento usado no estudo desta dissertação apresenta um campo magnético estático de $0.50 \pm 0.02\,T$. Para um núcleo de hidrogénio, o valor de frequência de Larmor variará de 20.44 a $22.14\,MHz$; no caso de um núcleo de flúor a variação será de 19.22 a $20.83\,MHz$. Para ambos os núcleos, estes valores conferem com os descritos na tabela 2.2 para $B_0 = 0.5\,T$. O equipamento vem ajustado de fábrica para a frequência Larmor de protões de $21.50\,MHz$ [9].

2.1.1. Magnetização e sua evolução temporal

Considerando ainda um sistema de spins define-se a **magnetização total** de um sistema de momentos magnéticos independentes como a soma dos momentos magnéticos individuais por unidade de volume, $\vec{M}$. Seja N_i o número de núcleos por unidade de volume, com o mesmo momento magnético $\vec{\mu}_i$; o vetor magnetização é dado por [1]:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \, N_i \ . \qquad (2.6)$$

Na inexistência do campo magnético estático, $\vec{B}_0 = \vec{0}$, e considerando que os momentos magnéticos são independentes, a magnetização terá valor igual a zero, uma vez que os spins estarão orientados aleatoriamente em todas as direções. Na presença do campo magnético $\vec{B}_0$, os spins tendem a alinhar-se na direção do campo $\vec{B}_0$, efetuando um movimento de precessão em torno de $\vec{B}_0$. O vetor magnetização apresentará valor máximo quando todos os spins estiverem alinhados com o campo. Reportando à equação (2.3), a variação temporal da magnetização é dada por [2,3]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \ . \qquad (2.7)$$

Pela equação (2.7), o movimento de precessão da magnetização é análogo ao de um spin isolado, com frequência de precessão ω_0. Esta expressão representa a **equação geral de Bloch**. A figura 2.2 ilustra a precessão da magnetização através de um sistema de coordenadas de três eixos xyz, estando o campo magnético estático, $\vec{B}_0$, orientado na direção z, e a magnetização representada por $\vec{M}$.

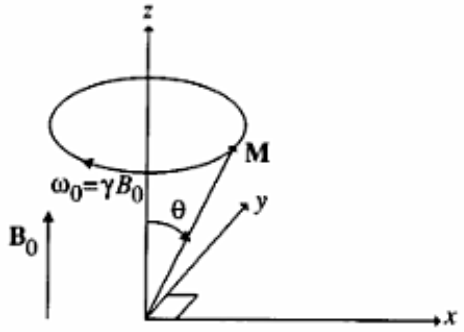


Fig. 2.2: Precessão do vetor de magnetização M, em torno de z/B_0. Adaptado de [3].

A magnetização média terá sempre a direção de $\vec{B}_0$ e valor constante no tempo. A magnitude do vetor magnetização é dada pela expressão [3]:

$$\vec{M} = \left(\frac{\mathcal{X}_m}{\mu_0}\right)\vec{B}_0 \qquad (2.8)$$

sendo $\mathcal{X}_m$ a suscetibilidade magnética estática do meio e μ_0 a permeabilidade magnética vácuo. A **suscetibilidade magnética** é a resposta, em termos de magnetização, à intensidade do campo magnético aplicado. No caso geral, a suscetibilidade magnética é uma grandeza tensorial; no entanto, em meios isotrópicos, o tensor é diagonal, com todos os elementos não nulos iguais, sendo definida como o fator de proporcionalidade entre $\vec{M}$ e $\vec{B}_0/\mu_0$. No caso de um meio isotrópico, homogéneo e linear, com momentos magnéticos idênticos e independentes, a suscetibilidade é dada pela expressão [3]:

$$\mathcal{X}_m = \frac{\mu_0 N_v \hbar^2 \gamma^2}{4kT} \ , \qquad (2.9)$$

onde N_v representa o número de spins por unidade de volume, k a constante de Boltzmann, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida e T a temperatura absoluta [2,3]. Conjugando (2.8) e (2.9), a resposta em magnitude da magnetização é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético aplicado e ao número de spins. Embora as experiências em RMN sejam geralmente realizadas à temperatura ambiente, esta deve ser limitada de modo a que a magnetização dependa maioritariamente da intensidade do campo magnético [6]. Na bub-secção 2.1.4 deste capítulo é referida novamente a suscetibilidade magnética em ordem aos tempos de relaxação, sendo ainda definida a suscetibilidade complexa.

2.1.2. Excitação: campo $\vec{B}_1(t)$ de radiofrequência

A medição de $\vec{M}$ implica a criação de um desvio angular em relação a $\vec{B}_0$, i.e., ao eixo z. Este desvio é possível pela aplicação de um **campo magnético $\vec{B}_1(t)$** de radiofrequência, com direção perpendicular a $\vec{B}_0$ e frequência próxima de B_0, garantindo a condição de ressonância: $\omega_0 = \omega_{rf}$. Na prática, a aplicação do campo magnético B_1 é sinónima da aplicação de um impulso de radiofrequência, uma vez que $\vec{B}_1(t)$ se carateriza por apresentar uma curta duração de baixa amplitude, sendo muito mais fraco que B_0 (ex.: $B_1 = 50\ mT$ e $B_0 = 1.5\ T$), e oscilar com frequência próxima de ω_0 [6]. Quando aplicado o impulso perpendicularmente a $\vec{B}_0$, gera-se deslocamento da magnetização que proporciona o aparecimento das componentes transversais da magnetização,

M_x e M_y, ambas mensuráveis. Considerando que a direção do campo $\vec{B}_1$ se encontra no plano transversal ao eixo z, $\vec{B}_1$ pode ser dado pela expressão:

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos \omega_0 t \; \hat{\imath} - B_1 \sin \omega_0 t \; \hat{\jmath} \quad , \qquad (2.10)$$

onde $\hat{\imath}, \hat{\jmath}$, e $\hat{k}$ representam os vetores unitários ao longo dos eixos x, y e z, respetivamente [5,6]. $\vec{B}_1$ pode ser ainda caraterizado pela função envolvente do impulso, a qual define a forma e duração do mesmo: $\vec{B}_1(t) = B_1^e(t) \cos \omega_{rf} t \, \hat{\imath}$ ou usando notação fasorial, supondo que o campo é aplicado segundo o eixo x, $\vec{B}_1(t) = B_1^e e^{-i(\omega_{rf} t)} \hat{\imath}$. Pela equação (2.7) a taxa temporal da evolução de cada componente da magnetização por aplicação de um impulso de radiofrequência é dada por [6,10]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma \left[M_y \, B_0 \; + \; M_z \, B_1 \sin \omega_{rf} t \right] \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma \left[M_z \, B_1 \cos \omega_{rf} t - M_x \, B_0 \right] \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma \left[-M_x \, B_1 \sin \omega_{rf} t - \; M_y \, B_1 \cos \omega_{rf} t \right]. \end{aligned} \qquad (2.11)$$

Com base no pressuposto inicial, na presença apenas de $\vec{B}_0$: $M(t=0) = M_0 \hat{k}$. A solução das equações (2.11) é dada por [6,10]:

$$\begin{aligned} M_x &= M_0 \sin \omega_{rf} t \sin \omega_0 t \\ M_y &= M_0 \sin \omega_{rf} t \cos \omega_0 t \\ M_z &= M_0 \cos \omega_{rf} t \quad , \end{aligned} \qquad (2.12)$$

onde $\omega_{rf} = \gamma B_1$. As equações (2.12) implicam que, por aplicação de um campo magnético rotativo de frequência ω_{rf}, a magnetização precessa simultaneamente em torno do campo longitudinal $\vec{B}_0$ (a ω_0), e em torno de $\vec{B}_1$ (a uma radiofrequência ω_{rf}). O ângulo de deslocação da magnetização em relação ao eixo z é dado por:

$$\alpha = \int_0^{\tau_p} \omega_{rf}(t) dt = \int_0^{\tau_p} \gamma B_1^e(t) dt \; . \qquad (2.13)$$

Como exemplo, para um impulso retangular, $\alpha = \omega_{rf} \tau_p$, sendo τ_p o tempo de duração total do impulso. Note-se que α depende tanto da magnitude $B_1^e(t)$ do campo aplicado como da duração de exposição τ_p ao mesmo [6,10].

A análise do movimento do vetor magnetização no **referencial fixo,** após a aplicação de um impulso de radiofrequência, é complexa. Considere-se o referencial fixo xyz, em que z tem a direção do campo magnético $\vec{B}_0$. Ao aplicarmos o campo magnético $\vec{B}_1(t)$, por exemplo na direção x, a magnetização passa ao plano xy, descrevendo sempre um movimento de nutação em torno do eixo z. É difícil tentar visualizar este movimento uma vez que $\vec{B}_1(t)$ apresenta um movimento giratório com velocidade angular ω_{rf} no plano xy, apresentando o campo total também movimento giratório (como se pode ver na figura 2.3). Para descrever e interpretar o movimento da magnetização é mais conveniente usar-se um **referencial rotatório,** de eixos $x'y'z'$, em que z'

coincide com z e, por conseguinte, tem a direção do campo magnético $\vec{B}_0$. Os eixos x' e y' rodam à frequência de precessão ω_0 em torno de z'. No referencial rotatório, se aplicarmos o campo magnético $\vec{B}_1(t)$ na direção x', uma vez que o sistema de coordenadas se desloca à frequência de ressonância, o desvio da magnetização é interpretado como uma rotação direta de z' ao plano $x'y'$, descrevendo um movimento de rotação em torno de $\vec{B}_1$ [3,7]. Ao contrário da interpretação no referencial fixo, $\vec{B}_1(t)$ será visualizado como um campo parado no tempo no referencial rotatório, facilitando a interpretação do movimento do vetor magnetização. A figura 2.3 apresenta a comparação entre ambos os sistemas de eixos, fixo e rotatório, pretendendo ilustrar o descrito. A mudança de referencial pode ser introduzida em (2.7) e (2.11), resultando em:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \qquad (2.14)$$

sendo o campo magnético efetivo no sistema de eixos rotativo dado por:

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 - \frac{\omega_{rf}}{\gamma}\right)\vec{k}' + B_1\vec{\imath}' \qquad (2.15)$$

onde $\hat{\imath}', \hat{\jmath}'$, e $\hat{k}'$ representam os vetores unitários ao longo dos eixos x', y' e z', respetivamente [5,6].

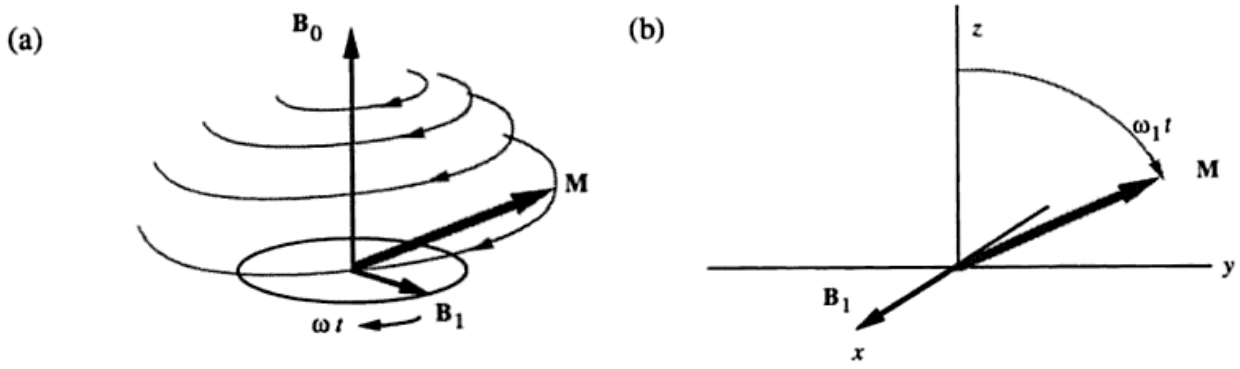


Fig. 2.3: a) Evolução da magnetização nuclear num sistema de eixos fixo, na presença de um campo longitudinal B_0, e de um campo transversal rotativo B_1. Em ressonância, o vetor magnetização precessa simultaneamente em torno de B0 e de B_1 com frequência ωt. b) representação de a) num sistema de eixos rotatórios, onde B_1 é estacionário ao longo de x. O campo efetivo longitudinal é zero em ressonância e apenas existe rotação em torno de B_1. Adaptado de [10].

Se operarmos fora de ressonância, com $\omega_{rf} \neq \omega_0$, o campo longitudinal efetivo no plano rotativo deixa de ter valor nulo, para tomar o valor $B_0 - \frac{\omega_{rf}}{\gamma}$. A figura 2.4, apresentada na página seguinte, ilustra o conceito de campo magnético efetivo: sob estas condições, os spins precessam em torno de $\vec{B}_{eff}$.

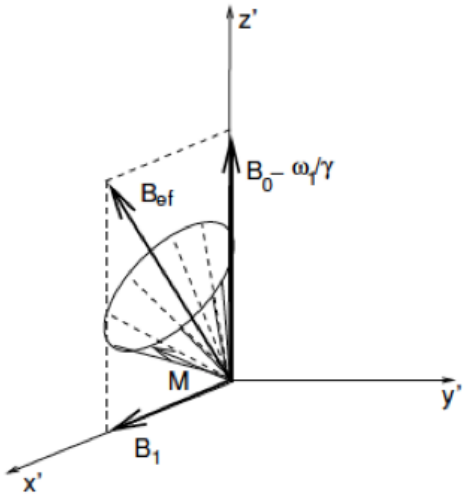


Fig. 2.4: Precessão do vetor magnetização $\vec{M}$ quando o campo aplicado B_1 é aplicado fora de ressonância. A direção do campo efetivo é determinada pela amplitude γB_1 e pela frequência, $\Delta\omega = \gamma B_0 - \omega_{rf}$. Adaptado de [10]

Como referido anteriormente, para um sistema de spins com mais de uma frequência de Larmor, um impulso de radiofrequência da forma $B_1^e(t)e^{-i\omega_{rf}t}$, para $0 \leq t \leq \tau_p$, irá excitar não apenas $\vec{M}(\omega_{rf})$, mas também outros isocromáticos. Para esta condição, não existe, geralmente, solução da equação de Bloch $\left(\frac{d\vec{M}\prime}{dt} = \gamma\vec{M}'\times\vec{B}_{eff}\right)$, como verificado em condição de ressonância. Para saber como um impulso afeta os vários sistemas de spins é feito o seu estudo com base na análise de Fourier da sua função envolvente. Como resultado, obtém-se o espectro de frequências da função $B_1^e(t)$, centrado em ω_{rf}. Impulsos com grande largura de espetro de frequências são designados por impulsos não seletivos, uma vez que excitam os diferentes isocromáticos do sistema de spins. De forma inversa, impulsos de longa duração, consequentemente com pequena largura de banda de frequências, são designados por impulsos seletivos, uma vez que excitam apenas os núcleos ressonantes para a sua estreita largura de banda [6].

2.1.3. Relaxação: T_1, T_2

Após aplicação do campo $\vec{B}_1(t)$, a magnetização tende a voltar à sua posição de equilíbrio, sob a ação do campo $\vec{B}_0$ na direção z; a projeção da magnetização segundo essa direção, M_z, tende para um valor máximo – **fenómeno de relaxação longitudinal**. Este processo tem uma descrição fenomenológica dada pela equação [3]:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1}, \qquad (2.16)$$

sendo a solução da equação (2.16) dada por [3]:

$$M_z(t) = M_z(0)e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}). \qquad (2.17)$$

Pela equação (2.17), o retorno da magnetização longitudinal segue um crescimento exponencial segundo a constante de tempo T_1, que representa o tempo de **relaxação longitudinal**, também designado tempo de latência de spins [3,10]. Esta designação refere-se ao fato de, durante a relaxação, os spins excitados transferirem energia à sua vizinhança e não a outros spins. Na prática, este tempo é o necessário para que a componente z da magnetização retome 63% do seu valor original após o impulso de excitação de duração t, sempre que se verifique $M_z(0) = 0$. Após três períodos de tempo T_1, a magnetização retoma 95% do seu valor inicial [1]. O valor de T_1 para protões varia desde dez a milhares de milissegundos no tecido humanos [5]. A figura 2.5 ilustra a relaxação longitudinal, no caso $M_z(0) = 0$.

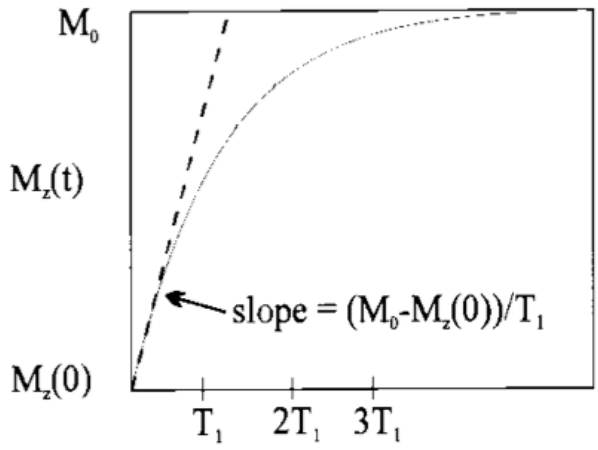


Fig. 2.5: Relaxação longitudinal. Adaptado de [5].

Em simultâneo à recuperação de M_z, ocorre a perda de magnetização das componentes transversais, M_x e M_y. Este fenómeno é designado por **relaxação transversal**, e é caraterizado pelo tempo T_2, **tempo de relaxação transversal** ou **tempo de relaxação spin-spin** (Figura 2.6).

Este tempo está associado à interação de um spin excitado com outro(s) seu(s) vizinho(s). Cada spin sofre interação de um campo magnético local resultante da sobreposição do campo magnético aplicado com os campos magnéticos criados pelos spins vizinhos. Uma vez que as variações do campo magnético local originam diferentes frequências de precessão, cada spin tende a entrar em desfasamento, reduzindo assim o vetor magnetização total. A descrição fenomenológica é dada pela expressão [3,10]:

$$\frac{d\vec{M}_{x,y}}{dt} = -\frac{\vec{M}_{x,y}}{T_2} \qquad (2.18)$$

cuja solução é dada por:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)e^{-t/T_2} \quad . \qquad (2.19)$$

A figura 2.6 ilustra a relaxação transversal.

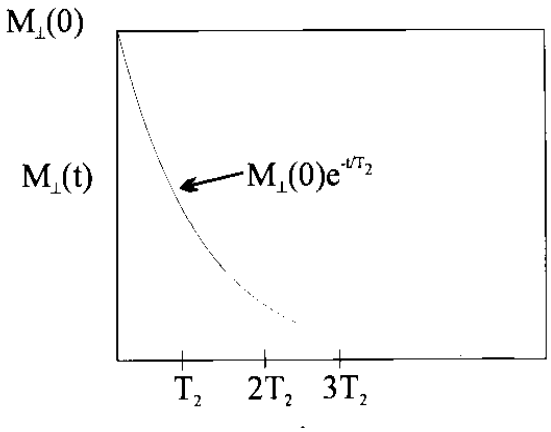


Fig. 2.6: Relaxação transversal. Adaptado de [5].

Pela combinação das equações (2.7), (2.16) e (2.18), considerando o sistema de eixos rotativo, obtém-se as seguintes **equações de Bloch** para descrição da evolução temporal de cada componente da magnetização [1,3,10]:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} &= \gamma M_y \left(B_0 - \frac{\omega_{rf}}{\gamma}\right) - \frac{M_x}{T_2} \\
\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} &= \gamma M_z B_1 - \gamma M_x \left(B_0 - \frac{\omega_{rf}}{\gamma}\right) - \frac{M_y}{T_2} \\
\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} &= -\gamma M_y B_1 - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad . \qquad (2.20)
\end{aligned}$$

Uma diferença importante entre T_1 e T_2 é a influência de B_0: T_1 é muito sensível a B_0, aumentando o seu valor com o aumento de intensidade de B_0; quanto a T_2, apenas para campos de intensidade reduzida ($< 0.05T$) serão notadas diferenças significativas [8]. O tempo de relaxação T_2 para protões é sempre menor a T_1 e da ordem dos dez milissegundos, na maioria dos tecidos do corpo humano. Para sólidos, este valor é mais pequeno (da ordem dos microssegundos); para líquidos, este valor é muito maior, da ordem dos segundos [5].

2.1.4. Suscetibilidade magnética, $\mathcal{X}_m$

Pelas equações (2.20), M_x e M_y tendem para zero após $\vec{B}_1(t)$ ser desligado. Num estado estacionário, $\left(\frac{dM_x}{dt} = \frac{dM_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0\right)$, M_z difere de M_0 numa ordem de B_1^2, resultando as equações (2.20) em [1,11]:

$$M_x = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

$$M_y = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad . \qquad (2.21)$$

Nesta condição a magnetização é constante no referencial rotatório, rodando com velocidade ω no referencial fixo. Considerando apenas as componentes transversais responsáveis pela geração de sinal, as equações de $M_{x'}$ e $M_{y'}$ podem ser escritas com base na suscetibilidade magnética [1,3]:

$$M_{x'} = \mathcal{X}_0(\omega_0 T_2) \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1$$

$$M_{y'} = \mathcal{X}_0(\omega_0 T_2) \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1 \, . \qquad (2.22)$$

Através das equações (2.22) e considerando que a bobina recetora se encontra orientada ao longo do eixo x no referencial fixo, a magnetização responsável pela formação do sinal é dada por [1,3]

$$M_x = M_{x'} \cos \omega t + M_{y'} \sin \omega t \ . \qquad (2.23)$$

Considerando o campo $B_x(t) = B_{x0} \cos \omega t$, sendo $2B_1 = B_{x0}$, pode escrever-se

$$M_x(t) = (\mathcal{X}' \cos \omega t + \mathcal{X}'' \sin \omega t) \, B_{x0} \ , \qquad (2.24)$$

definindo-se assim as partes real e imaginária da susceptibilidade magnética, $\mathcal{X}'$ e $\mathcal{X}''$, respetivamente, também designadas por curvas de dispersão e de absorção.

Inserindo (2.24) em (2.22), pode-se determinar as partes real e imaginária da suscetibilidade magnética, sendo dadas por [1,3]:

$$\mathcal{X}' = \frac{\mathcal{X}_0}{2}\omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}$$

$$\mathcal{X}'' = \frac{\mathcal{X}_0}{2}\omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}\,. \qquad (2.25)$$

A **suscetibilidade complexa** é dada por: $\mathcal{X}(\omega) = \mathcal{X}'(\omega) - i\mathcal{X}''(\omega)$, sendo que qualquer fenómeno de ressonância pode ser caracterizado pela sua suscetibilidade complexa. À suscetibilidade complexa está associada à indução de fluxo magnético na bobina recetora, fluxo este variável tanto em amplitude como em fase [1]. Na figura 2.7 estão representadas $\mathcal{X}'$e $\mathcal{X}''$ em função da frequência, sendo análogas às funções da variação da magnetização em torno da condição de ressonância.

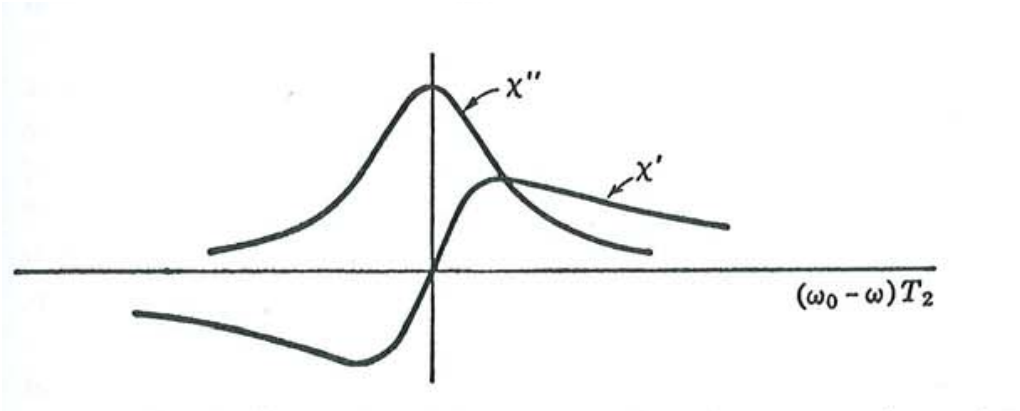


Fig. 2.7: Representação das curvas de absorção $\mathcal{X}''$ e dispersão $\mathcal{X}'$. Adaptado de [1].

As formas das curvas de dispersão e de absorção só são observadas em situações ideais de relaxação, quando o decaimento de M_x e M_y ocorre com um valor de T_2 único. Na prática, os sinais de RMN não apresentam esta forma ideal, nomeadamente devido à não-homogeneidade do campo $\vec{B}_0$ [3,6,11].

2.2 RMN: Descrição Quântica

Como abordado anteriormente, a interação de um spin nuclear com um campo magnético é descrita pelo Hamiltoniano [1]:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \,, \qquad (2.26)$$

sendo $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, o vetor momento magnético. Em (2.26), $\vec{J}$ é o momento angular de spin nuclear, definido pela expressão [6]:

$$|\vec{\mu}| = \left|\gamma \vec{J}\right| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \,, \qquad (2.27)$$

onde I representa o número quântico de spin nuclear. Na presença de $\vec{B}_0$, o vetor momento angular de spin nuclear pode existir em diferentes estados quânticos. Em cada estado, o vetor spin irá possuir uma orientação diferente, cuja componente paralela ao campo toma valores $m_I \hbar$, sendo m_I o número quântico azimutal, que toma valores entre $-I$ a $+I$, em incrementos de unidade [3]. A componente do momento magnético paralela ao campo magnético aplicado pode, assim, ser escrita como [1]:

$$\mu_z = \gamma m_I \hbar \,. \qquad (2.28)$$

O ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$ é dado por

$$\cos\theta = \frac{\mu_z}{\mu} = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}} \quad . \quad (2.29)$$

De notar que um núcleo só é RMN-ativo se $I \neq 0$. Consideremos o caso em que $I = 3/2$ (ver figura 2.8). Neste caso, são possíveis quatro estados e orientação do momento magnético nuclear, tomando m_I os valores: $-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$. A cada estado quântico corresponde um valor de energia [1,3]:

$$E_m = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad , \qquad (2.30)$$

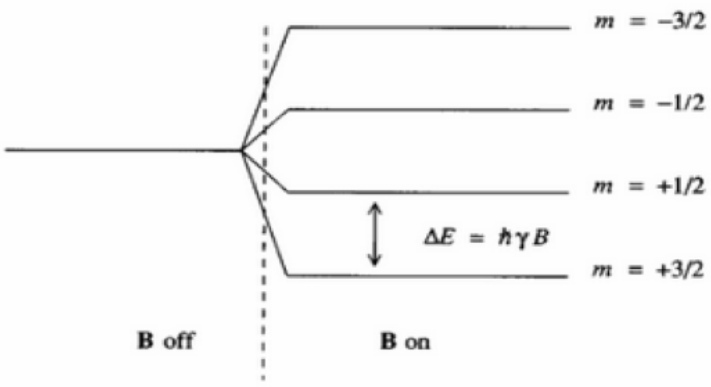


Fig. 2.8: Níveis de energia para um núcleo de spin $I = 3/2$, sujeito a um campo magnético B. Adaptado de [3].

Combinando (2.29) e (2.30), verifica-se que spins com diferente orientação vão apresentar diferente energia de interação com o campo magnético. Supondo o caso de ^1_1H: para $m_I = 1/2$:

$$E_\uparrow = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \; ; \qquad (2.31)$$

para $m_I = -1/2$:

$$E_\downarrow = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \; . \qquad (2.32)$$

A diferença energética entre os dois estados é dada por [1,3]:

$$\Delta E = E_\downarrow - E_\uparrow = \gamma\hbar B_0 \; . \quad (2.33)$$

Ao estado em que se tem $m_I = +1/2$ designa-se comummente por "spin up" e ao estado com $m_I = -1/2$ por "spin down".

Para satisfazer a condição de conservação de energia, a transição entre estados corresponde a uma energia de excitação/desexcitação associada a uma frequência angular ω, pelo que se estabelece a relação $\hbar\omega = \Delta E$, sendo o valor da frequência dado por [1,3]:

$$\omega = \gamma B_0 \; . \qquad (2.34)$$

A equação (2.34) estabelece a condição de ressonância, podendo assim ser calculada a frequência necessária para interação, uma vez conhecido o valor de γ.

A diferença populacional de spins entre os dois estados depende de ΔE e da temperatura, em equilíbrio térmico, sendo dada pela relação de Boltzmann [3]. No caso em que temos $I = 1/2$, a relação entre o número de núcleos no estado de *spin up* $N_\uparrow$ e de núcleos no estado de *spin down* $N_\downarrow$ é dada pela relação [3]:

$$\frac{N_\uparrow}{N_\downarrow} = e^{\frac{\Delta E}{KT}} \; . \qquad (2.35)$$

Como $\Delta E \ll KT$, resulta [3]:

$$N_\uparrow - N_\downarrow \approx N_s \frac{\gamma\hbar B_0}{2KT} \; . \quad (2.36)$$

em que N_s é o número total de núcleos na amostra. Exemplificando, considerando núcleos de ^1_1H, $(I = 1/2)$ submetidos a um campo magnético uniforme de intensidade $B_0 = 0.5T$:

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 = \cancel{\gamma}\hbar B_0 = 42.58{\times}10^6{\times}\ 6.6\ {\times}10^{-34}{\times}0.5 = \ 1.4{\times}10^{-26} J$$

$$\frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_s}(T = 300K) \approx \frac{\cancel{\gamma}\hbar B_0}{2KT} \approx \frac{1.4{\times}10^{-26}}{2{\times}1.38{\times}10^{-23}{\times}300} \approx 1.7{\times}10^{-6}$$

$$\Delta E = h\omega_0 \Leftrightarrow \omega_0 \text{ ou } \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1.4{\times}10^{-26}}{6.6\ {\times}10^{-34}} = \ 21\ MHz$$

Pela equação (2.36) existe uma fração maior de spins no estado de menor energia que no de maior energia. Esta diferença, apesar de pequena, é suficiente para gerar a magnetização macroscópica do sistema de spins, sendo no equilíbrio dada por [1,6]:

$$M_z^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 N_s}{4KT} = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 N_s I(I+1)}{3KT} \quad (2.37)$$

A excitação de spins nucleares corresponde a transição entre os dois níveis de energia $E_\downarrow - E_\uparrow$, através da absorção de um fotão de radiofrequência com energia próxima de ΔE. Na desexcitação, ocorre a emissão de um fotão de radiofrequência, que pode ser detetado.

Face ao exposto, ambas as descrições, clássica e quântica descrevem o fenómeno de RMN com base na definição de frequência de Larmor. Segundo a descrição quântica, o momento magnético nuclear toma valores assumidos pela equação (2.27), e a sua componente segundo a direção do campo magnético aplicado está quantificada; deste modo, a energia de interação entre o momento magnético e o campo magnético aplicado toma valores discretos, e, consequentemente, a diferença de energia entre estados também é discreta. Para que ocorram transições entre estados de orientação de momento magnético, é necessário que uma dada quantidade de energia de radiofrequência seja absorvida ou emitida. Segundo uma abordagem clássica, o momento nuclear é definido com base no comportamento do spin nuclear como como um giroscópio, cuja frequência de precessão toma o mesmo valor da frequência de transição quântica entre estados de energia - frequência de Larmor [3,5].

2.3 Deteção do sinal de RMN

A magnetização transversal oscila a uma frequência muito bem definida, no caso de um isocromático, e pode assim criar um fluxo magnético dependente do tempo numa bobina recetora devidamente orientada. O sinal elétrico produzido, embora de nível baixo, é detetável e contém informação sobre a evolução da magnetização no tempo. Neste processo, o fluxo magnético através da bobina recetora induz na bobina uma força eletromagnética (ou tensão) que é igual à taxa de variação do fluxo magnético através da bobina – Lei de Faraday [5,6]:

$$V(t) = -\frac{d\Phi}{dt} \quad , \qquad (2.38)$$

onde Φ é dado por [5,6]:

$$\Phi(\mathrm{t}) = \int_{objeto} \vec{B}_r\,(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r},t)dr. \qquad (2.39)$$

Na equação 2.39, $\vec{B}_r\,(\vec{r})$ representa o campo magnético no referencial fixo na localização $\vec{r}$ que resulta da excitação da bobina receptora por uma corrente estática da intensidade $1A$, e $\vec{M}(\vec{r},t)$ a magnetização que origina o fluxo na bobina recetora. A amplitude do sinal gerado é tipicamente da ordem dos μV, e é proporcional à magnetização transversal. A magnetização longitudinal não produz sinal significativo na bobina pois não oscila rapidamente no tempo. Combinando as equações (2.38) e (2.39), a tensão $V(t)$ induzida na bobina é dada pela expressão [5,6]:

$$\mathrm{V(t)} = -\frac{d}{dt}\int_{objeto} \vec{B}_r\,(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r},t)d\vec{r} \;\cong -\int_{objeto}\left[\vec{B}_{r,x}(\vec{r})\frac{dM_x(r,t)}{dt} + \vec{B}_{r,y}\frac{dM_y(r,t)}{dt}\right]d\vec{r}\ . \qquad (2.40)$$

A equação (2.40) representa a equação básica de deteção de um sinal RMN. O campo resultante da intensidade de corrente unitária na bobina, $\vec{B}_{r,x}(\vec{r})$, pode ser decomposto nas suas componentes x e y [6]:

$$B_{r,x} = \left|\vec{B}_{r,xy}(\vec{r})\right| cos\phi_r(\vec{r})$$
$$B_{r,y} = \left|\vec{B}_{r,xy}(\vec{r})\right| sin\phi_r(\vec{r})\,, \qquad (2.41)$$

onde $\phi_r(r)$ é o ângulo de fase de receção; $\phi_r(r) = 0$ se $B_{xy}(r)$ estiver localizado a r pontos ao longo do eixo x; $\phi_r(r) = \pi/2$, se $B_{xy}(r)$ estiver localizado a r pontos ao longo do eixo y. Nos restantes casos $\phi_r(r)$ toma valores entre 0 e $\pi/2$. Para cada componente transversal, a magnetização gerada é dada pelas expressões [6]:

$$M_x(r,t) = \left|M_{xy}(r,0)\right| e^{-t/T_2(r)} cos[-\omega(r)t + \phi_e(r)]$$
$$M_y(r,t) = \left|M_{xy}(r,0)\right| e^{-t/T_2(r)} sin[-\omega(r)t + \phi_e(r)], \qquad (2.42)$$

onde $\phi_e(r)$ representa a fase inicial introduzida pela excitação; $\phi_e(r)$ toma valores entre 0 e 2π, dependendo da direção de $\vec{M}_{xy}(\vec{r},0)$; por exemplo, $\phi_e(r)=0$ se $\vec{M}_{xy}(\vec{r},0)$ estiver alinhado ao longo do eixo x. A evolução temporal das equações (2.42) é dada pelas expressões seguintes, estando incluídos os termos de precessão e de relaxação [6]:

$$\frac{dM_x(r,t)}{dt} = \omega(r)\left|M_{xy}(r,0)\right|e^{-t/T_2(r)}sin[-\omega(r)t+\phi_e(r)] - \frac{1}{T_2(r)}\left|M_{xy}(r,0)\right|e^{-t/T_2(r)}cos[-\omega(r)t+\phi_e(r)]$$

$$\frac{dM_y(r,t)}{dt} = \omega(r)\left|M_{xy}(r,0)\right|e^{-t/T_2(r)}cos[-\omega(r)t+\phi_e(r)] - \frac{1}{T_2(r)}\left|M_{xy}(r,0)\right|e^{-\frac{t}{T_2(r)}}sin[-\omega(r)t+\phi_e(r)] \quad . \quad (2.43)$$

Na maioria das aplicações, a precessão ocorre a uma taxa muito mais rápida que a relaxação [6]:

$$\omega(r) \gg 1/T_2(r) \ , \qquad (2.44)$$

o que significa que o segundo termo das expressões (2.43) pode ser ignorado, resultando [6]:

$$\frac{dM_x(r,t)}{dt} = \omega(r)\left|M_{xy}(r,0)\right|e^{-t/T_2(r)}sin[-\omega(r)t+\phi_e(r)]$$

$$\frac{dM_y(r,t)}{dt} = \omega(r)\left|M_{xy}(r,0)\right|e^{-t/T_2(r)}cos[-\omega(r)t+\phi_e(r)] \qquad (2.45)$$

Substituindo as equações (2.41) e (2.45) na equação (2.40) obtém-se a expressão geral de $\mathrm{V(t)}$, que traduz a dependência da tensão do sinal de RMN na magnetização transversal $M_{xy}(\vec{r},0)$ (no referencial fixo), na frequência de precessão livre $\omega(\vec{r})$, e na sensibilidade de deteção da bobina recetora $B_{r,xy}(\vec{r})$ [6]:

$$\mathrm{V(t)} = -\int_{objeto}\omega(\vec{r})\left|B_{r,xy}(\vec{r})\right|\left|M_{xy}(\vec{r},0)\right|e^{-t/T_2(\vec{r})}sin[-\omega(\vec{r})t+\phi_e(\vec{r})-\phi_r(\vec{r})]d\vec{r} \ ,$$

ou

$$\mathrm{V(t)} = \int_{objeto}\omega(\vec{r})\left|B_{r,xy}(\vec{r})\right|\left|M_{xy}(\vec{r},0)\right|e^{-t/T_2(\vec{r})}cos\left[-\omega(\vec{r})t+\phi_e(\vec{r})-\phi_r(\vec{r})+\frac{\pi}{2}\right]d\vec{r} \quad (2.46)$$

O sinal $\mathrm{V(t)}$ é um sinal de radiofrequência, uma vez que a magnetização transversal precessa à frequência de Larmor. Para transpor o sinal $\mathrm{V(t)}$ a uma banda de baixas frequências, é usado um **sistema de deteção em fase (PSD),** ou sistema de desmodulação. Neste processo, $\mathrm{V(t)}$ é primeiramente multiplicado por um sinal sinusoidal de referência, sendo o sinal resultante posteriormente processado por um filtro passa-baixo. Usualmente, é utilizado um sistema PSD em quadratura, sendo $\mathrm{V(t)}$ multiplicado pelo sinal de referência e pelo sinal de referência desfasado de 90º. Considerando o sinal de referência $2\cos\omega_0 t$ obtém-se para cada saída do PSD [6]:

$$V_{PSD}(\mathrm{t}) = \omega_0 \int_{objeto} \left|B_{r,xy}(\vec{r})\right| \left|M_{xy}(\vec{r},0)\right| e^{-t/T_2(\vec{r})} cos\left[-\Delta\omega(\vec{r})t + \frac{\pi}{2}\right] d\vec{r} \qquad (2.47)$$

e

$$V_{PSD}(\mathrm{t}) = \omega_0 \int_{objeto} \left|B_{r,xy}(\vec{r})\right| \left|M_{xy}(\vec{r},0)\right| e^{-t/T_2(\vec{r})} sin\left[-\Delta\omega(\vec{r})t + \phi_e(\vec{r}) - \phi_r(\vec{r}) + \frac{\pi}{2}\right] d\vec{r} \quad (2.48)$$

É conveniente expressar $\omega(\vec{r})$ =$\omega_0 + \Delta\omega(\vec{r})$ uma vez que $\omega(\vec{r})$ é uma frequência de ressonância variável espacialmente. Na prática, como $\Delta\omega(\vec{r}) \ll \omega_0$, simplifica-se a expressão, multiplicando-se o integral por apenas ω_0. Ambos os sinais contribuem para o sinal de saída do PSD [6]:

$$\mathrm{S(t)} = S_R(t) + iS_I(t) = \omega_0 \int_{objeto} \left|B_{r,xy}(r)\right| \left|M_{xy}(r,0)\right| e^{-i\left[\Delta\omega(r)t + \phi_e(r) - \phi_r(r) + \frac{\pi}{2}\right]} dr, \quad (2.49)$$

onde $S_R(t)$ representa o sinal de saída (2.47) que corresponde à parte real do sinal, e $S_I(t)$ representa o sinal de saída (2.48) que corresponde à parte imaginária do sinal.

Desdobrando o campo de receção e a magnetização na sua forma complexa [3,6]:

$$B_{r,xy} = B_{r,x} + iB_{r,y}$$
$$M_{xy} = M_x + i\, M_y \ , \quad (2.50)$$

obtendo-se [3,6]

$$\left|B_{r,xy}(\vec{r})\right| e^{i\phi_r(\vec{r})} = B^*_{r,xy}(\vec{r})$$
$$\left|M_{xy}(\vec{r},0)\right| e^{i\phi_e(\vec{r})} = M_{xy}(\vec{r},0) \ , \quad (2.51)$$

onde $B^*_{r,xy}(\vec{r})$ representa o complexo conjugado de $B_{r,xy}$. Substituindo na equação (2.49) as equações (2.51), o sinal pode ser descrito, de uma forma simplificada, pela equação [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \omega_0 e^{i\pi/2} \int_{objeto} B^*_{r,xy}(\vec{r})\ M_{xy}(\vec{r},0) e^{-i[\Delta\omega(\vec{r})t]} d\vec{r} \ . \qquad (2.52)$$

O fator escalar $\omega_0 e^{i\pi/2}$ é usualmente omitido, obtendo-se a equação final do sinal [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \int_{objeto} B^*_{r,xy}(\vec{r})\ M_{xy}(\vec{r},0) e^{-i[\Delta\omega(\vec{r})t]} d\vec{r} \, . \qquad (2.53)$$

Se a bobina recetora tiver um campo de receção homogéneo na região de interesse, tem-se que [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \int_{objeto} M_{xy}(\vec{r},0) e^{-i[\Delta\omega(\vec{r})t]}\ d\vec{r} \ . \qquad (2.54)$$

Caso o campo de receção varie espacialmente na região de interesse, $B_{r,xy}(\vec{r}) = B_0 + \Delta B(\vec{r})$. Uma vez que $\Delta\omega(\vec{r}) = \gamma\Delta B(\vec{r})$, tem-se que [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \int_{objeto} M_{xy}(\vec{r},0) e^{-i\gamma\Delta B(\vec{r})t}\ d\vec{r} \qquad (2.55)$$

Ocorrendo variação do campo, tanto espacialmente como temporalmente [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \omega_0 e^{i\pi/2} \int_{objeto} B^*_{r,xy}(\vec{r})\ M_{xy}(\vec{r},0) e^{-i\gamma \int_0^t \Delta\omega(\vec{r},\tau)d\tau} d\vec{r} \qquad (2.56)$$

Considerando que o impulso de RF é aplicado instantaneamente, que não existe desfasamento devido a efeitos de não-ressonância nem a campo de receção não uniforme, e que se descreve a frequência de precessão por ω em vez de $\Delta\omega$, $\mathrm{S(t)}$ pode ser dado de forma simplificada por [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \int_{objeto} M_{xy}(\vec{r},0_+) e^{-t/T_2(\vec{r})}\, e^{-i\omega(\vec{r})t}\, d\vec{r}\ . \qquad (2.57)$$

Para um sistema heterogéneo, a distribuição de frequências pode ser descrita em função da densidade de spins $\rho(\omega)$, sendo assim o valor da magnetização total para um isocromático descrita por [6]:

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\mathrm{d}\omega\ . \qquad (2.58)$$

Com base na equação (2.57), a equação (2.58) pode ser reescrita, obtendo-se [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\, e^{-t/T_2(\omega)} e^{-i\omega t}\, d\omega \qquad (2.59)$$

Note-se que $\mathrm{S(t)}$ é a transformada de Fourier de uma **densidade efetiva de spins** $\rho(\omega)e^{-t/T_2(\omega)}$. Assim, uma vez detetado um sinal RMN variável no tempo, o espetro de frequências $\rho(\omega)$ é facilmente obtido pela aplicação da Transformada de Fourier.

2.4 Sinal RMN de Decaimento Livre

Em RMN existem diferentes tipos de sinais consoante o formato do impulso de radiofrequência, ou da sequência de impulsos. O sinal básico de deteção em RMN é o chamado **sinal de FID (*Free Induction Decay*).** Este sinal resulta da aplicação de um único impulso de excitação sendo resultado do movimento de precessão livre da magnetização em torno do campo $\vec{B}_0$ [6]:

$$\mathrm{S(t)} = \sin\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\, e^{-t/T_2(\omega)} e^{-i\omega t}\, d\omega, \qquad t \geq 0\ . \quad (2.60)$$

Para um sistema de spins isocromático, o sinal pode ser dado por [6]:

$$\mathrm{S(t)} = M_z^0 \sin\alpha\, e^{-t/T_2(\omega)} e^{-i\omega t}\ , \qquad t \geq 0\ . \qquad (2.61)$$

em que α é o ângulo definido pela deslocação da magnetização em relação ao eixo z. Da equação (2.61) retemos os parâmetros básicos do sinal de FID, a sua amplitude M_z^0, e a taxa de decaimento T_2. A amplitude do sinal será máxima logo após o impulso, $t = 0$, dependendo o seu valor do ângulo α [6]:

$$\mathrm{A}_f = \sin\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\, d\omega = M_z^0 \sin\alpha \qquad (2.62)$$

A_f será máximo para $\alpha = \pi/2$, verificando-se uma deslocação total da magnetização ao plano transversal. A taxa de decaimento do sinal está dependente da distribuição espectral $\rho(\omega)$. Para um espetro de apenas uma componente, verificado em condição de total homogeneidade de campo e conjunto homogéneo de spins, a taxa de decaimento assume o valor T_2. Na presença de um campo não-homogéneo, a taxa de decaimento é muito mais rápida, devido à existência múltiplos isocromáticos. Esta condição gera magnetizações aleatórias cujo somatório tende mais rapidamente para zero, sendo o sinal representativo da perda de magnetização. Nesta condição, a taxa de decaimento é dada pelo valor T_2^* [3,5]. A não-homogeneidade de campo segue uma distribuição Lorentziana, sendo assim o sinal de FID dado por [5,6]:

$$\begin{aligned}\mathrm{S(t)} &= \sin\alpha \int_{-\infty}^{\infty} M_z^0 \frac{(\gamma\Delta B_0)^2}{(\gamma\Delta B_0)^2 + (\omega - \omega_n)^2}\, e^{-t/T_2} e^{-i\omega t} d\omega \\ &= \pi M_z^0 \gamma \Delta B_0 \sin\alpha\, e^{-\gamma\Delta B_0 t}\, e^{-t/T_2} e^{-i\omega_0 t} \\ &= \pi M_z^0 \gamma \Delta B_0 \sin\alpha\ e^{-t/T_2^*} e^{-i\omega_0 t}\ , \qquad t \geq 0 \quad (2.63)\end{aligned}$$

onde

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta B_0\ . \qquad (2.64)$$

2.5 Sinal RMN de eco de spins

Outros tipos de sinais em RMN são designados por **Eco de Spin** ou **Spin Eco,** uma vez que resultam de fenómenos de desfasamento e refasamento da magnetização. Os sinais de spin eco podem ser gerados tanto por sequências de impulsos como por variação dos gradientes de campo magnético [6]. Exemplificando com uma sequência de dois impulsos, $\alpha_1 = \frac{\pi}{2}$ e $\alpha_2 = \pi$: a aplicação do impulso $\pi/2$, ao longo da direção do eixo x' roda a magnetização alinhada paralelamente ao eixo z' para o plano transversal, sendo que instantaneamente, em $t = 0^+$, os spins se encontram alinhados ao longo do eixo y'. A partir deste momento, os spins em diferentes posições $\vec{r}$ começam a entrar em desfasamento, uns relativamente aos outros, à medida que são sujeitos a diferentes intensidades de campo magnético, ΔB_0, sendo o desfasamento maior ou menor consoante a intensidade do campo. O desvio de fase relativamente ao eixo y' é dado por $\phi(\vec{r}, t) = -\gamma \Delta B(\vec{r}) t$, para o intervalo de tempo entre 0 e τ, representando τ o tempo entre impulsos. Imediatamente, é aplicado o segundo impulso ao longo do eixo y'. Este impulso roda totalmente a magnetização em torno do eixo dos y', em $t = \tau^+$. Os spins que, devido ao desfasamento após o primeiro impulso, tinham acumulado fase positiva, após o impulso π apresentam fase negativa, e vice-versa: $\phi(\vec{r}, \tau^+) = -\phi(\vec{r}, \tau^-) = -\gamma \Delta B(\vec{r}) t$. Ou seja, após o segundo impulso, os spins tendem a estabelecer coerência de fase entre si, estando totalmente alinhados ao longo do eixo y' em $t = 2\tau$: $\phi(\vec{r}, t) = -\phi(\vec{r}, \tau^+) - \gamma \Delta B(\vec{r})(t - \tau) = -\gamma \Delta B(\vec{r})(t - T_E)$. O retorno da magnetização ao equilíbrio gera o sinal de eco, definindo-se o tempo de eco $T_E = 2\tau$ [5]. A figura 2.9, apresentada na página seguinte, ilustra o descrito.

Genericamente, o sinal de Eco pode ser definido pela equação seguinte, onde α_n indica o ângulo de cada de impulso, sequencialmente [6]:

$$S(t) = \sin \alpha_1 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\, e^{-t/T_2(\omega)} e^{-i\omega(t - T_E)} d\omega \ , \qquad (2.65)$$

sendo $|t - T_E| \leq T_{acq}/2$: $T_E = 2\tau$ e T_{acq} o intervalo de tempo de aquisição.

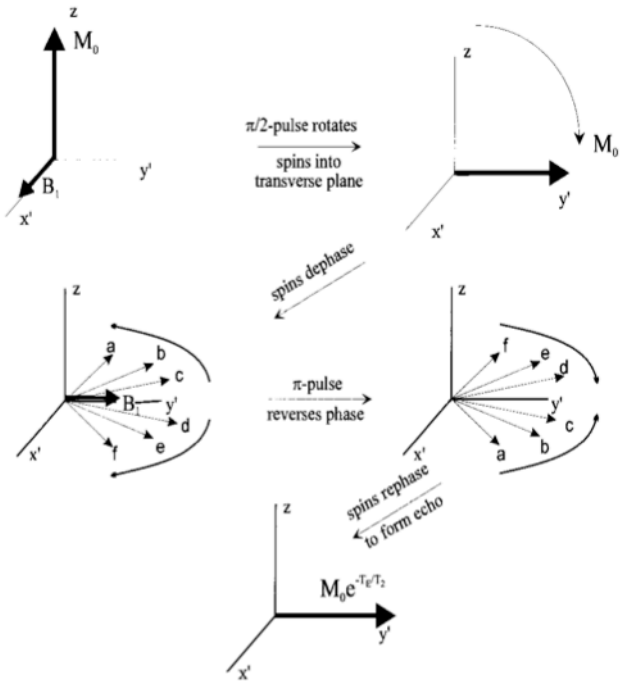


Fig. 2.9: Comportamento de um conjunto de spins no referencial rotatório por aplicação de uma sequência de spin eco. Adaptado de [5].

Em suma, o sinal de eco é formado como resultado do refasamento de um grande número de isocromatos desfasados; a amplitude máxima do sinal é atingida quando estes isocromatos atingem uma nova coerência de fase por aplicação do segundo impulso. Tipicamente, um sinal de eco é composto por dois sinais FID espelhados. Embora cada lado de um eco tenha ponderação de decaimento T_2^*, a amplitude do sinal de spin eco é ponderada em T_2 (como mostra a figura 2.10).

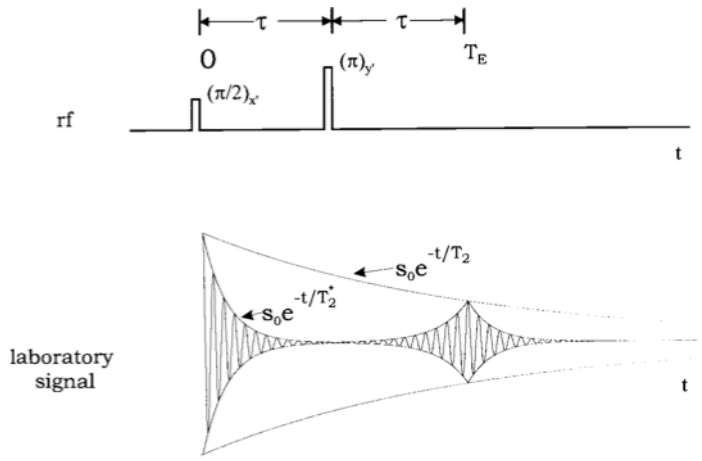


Fig. 2.10: Sinal de spin eco no referencial fixo. Adaptado de [5].

2.6 Medição dos tempos de Relaxação

Os tempos de relaxação T_1 e T_2 podem ser medidos através de diversas sequências de impulsos. Nesta dissertação, abordaremos apenas os métodos de medição possíveis através do equipamento em estudo.

2.6.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1

O método mais simples para a medição do tempo de relaxação longitudinal de uma amostra é o método de **saturação-recuperação**. Este implica apenas a utilização de um impulso $\pi/2$, capaz de rodar a magnetização alinhada em z para o plano xy. A recuperação da magnetização gera um sinal mensurável, cuja amplitude em função da variação do período de repetição dos impulsos (TR) é descrita pela expressão [3,5]:

$$M_z(TR) = M_z^0(1 - e^{\frac{T_R}{T_1}}) . \qquad (2.66)$$

Um outro método requer a utilização de dois impulsos segundo uma sequência $(\pi - T_I - \pi/2)T_{TR}$ – método de **inversão-recuperação**, onde T_I representa o tempo entre impulsos e T_{TR} o tempo de repetição entre cada sequência de impulsos. O impulso π inverte a magnetização longitudinal e, durante o tempo T_I, esta evolui segundo o processo de relaxação longitudinal. Imediatamente após a aplicação do segundo impulso, $\pi/2$, surge um sinal de FID cuja amplitude é proporcional ao valor da magnetização M_z no instante T_I [3,5]. O estudo da amplitude do sinal por variação do tempo entre impulsos permite-nos obter o gráfico apresentado na figura 2.11 (página seguinte).

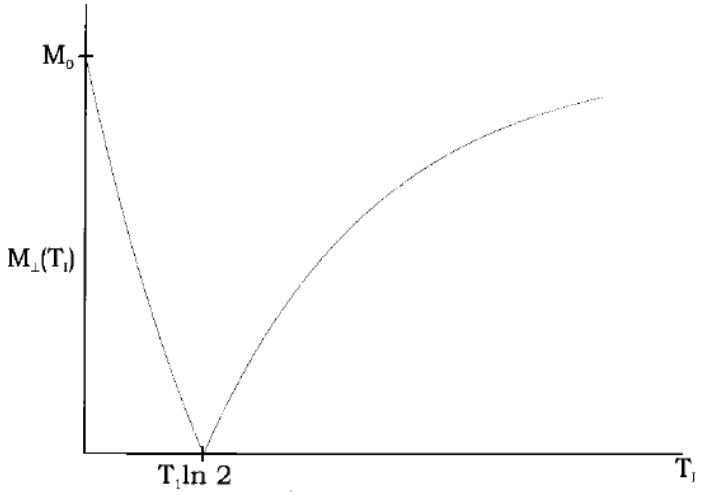


Fig. 2.11: Representação da magnitude de sinal de uma sequência de recuperação inversão, em função de T_I. Adaptado de [5].

Imediatamente após o impulso π, o valor da magnetização longitudinal toma o simétrico do seu valor de equilíbrio devido à inversão da magnetização: $M_z(0^+) = -M_z^0$. O tempo $t = T_I$, é definido como o intervalo de tempo no qual ocorre a aplicação do impulso $\pi/2$. Após este impulso, a magnetização recupera até ao seu valor de equilíbrio no intervalo entre impulsos, segundo a expressão [5]:

$$M_z(t) = M_z^0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}), \qquad 0 < t < T_I \quad . \tag{2.67}$$

Quando a magnetização longitudinal atinge o plano transversal para promover o sinal de RMN, a magnitude da magnetização transversal evolui segundo a expressão [5]:

$$M_{xy}(t) = \left| M_z^0 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \right| e^{-\frac{t-T_I}{T_2^*}}, \qquad t > T_I \ . \tag{2.68}$$

A magnitude do sinal medido é modulada pelo fator dependente de T_1: $1 - 2e^{-t/T_1}$. Anulando o valor de M_{xy}, o valor da constante T_1 pode ser facilmente obtido a partir da equação (2.68), obtendo-se o resultado [3,5]:

$$T_{I,nulo} = T_1 ln2 \ , \tag{2.69}$$

onde $T_{I,nulo}$ corresponde ao ponto onde a magnetização longitudinal cresceu de $-M_z^0$ a zero.

2.6.2 Tempo de relaxação transversal, T_2

A medição do tempo de relaxação T_2 pode ser efetuada pela análise do sinal de FID ou através de uma sequência de spin eco, já explicada anteriormente. O primeiro método de medição apenas pode ser considerado para campos perfeitamente homogéneos, o que não é o caso do equipamento em estudo, devendo segundo o fabricante apenas ser utilizada para amostras com valor de $T_2 < 0.5ms$ [9]. Nos restantes casos, pode ser utilizada uma sequência de spin eco de dois impulsos, ou uma sequência de spin eco de múltiplos impulsos: Carr-Purcell (CP) ou Meiboom-Gill (CPMG).

Considerando uma sequência de spin eco $(\pi/2 - \tau - \pi - (T_E = 2\tau))T_R$, a medição da constante T_2 é feita pela análise da amplitude máxima do sinal de eco por variação do tempo entre impulsos, τ. Esta análise gera uma curva de evolução da magnetização transversal segundo a expressão [5]:

$$M_{xy} = M_z^0 e^{-T_E/T_2}. \qquad (2.70)$$

Utilizando vários impulsos π, mantendo o tempo entre impulsos constante, **sequência Carr-Purcell**, obtem-se o mesmo tipo de curva como a anteriormente analisada, sendo a dependência da magnetização transversal em T_E, para uma sequência de múltiplos impulsos π dada por [5]:

$$M_{xy} = M_z^0 e^{-nT_E/T_2}. \qquad (2.71)$$

Apesar desta sequência ser comumente utilizada, ela pode introduzir erros na medição da constante T_2, uma vez que em qualquer tipo de equipamente utilizado nunca é possível a aplicação de um impulso π preciso, havendo sempre um ligeiro desvio angular que afetará o resultado da aplicação dos impulsos seguintes. Esta limitação experimental leva à obtenção de um valor de T_2 inferior ao esperado. Este erro é facilmente eliminado pela introdução de um desvio de fase de 90° entre o impulso $\pi/2$ e o impulso π - **sequência Meiboom-Gill** [9]. A evolução da magnetização é dada pela expressão anterior; no entanto, na prática, obter-se-á um valor de constante T_2 superior, sendo possível inclusive aumentar o número de impulsos π para o mesmo intervalo de tempo em estudo (figura 2.12 apresentada na página seguinte).

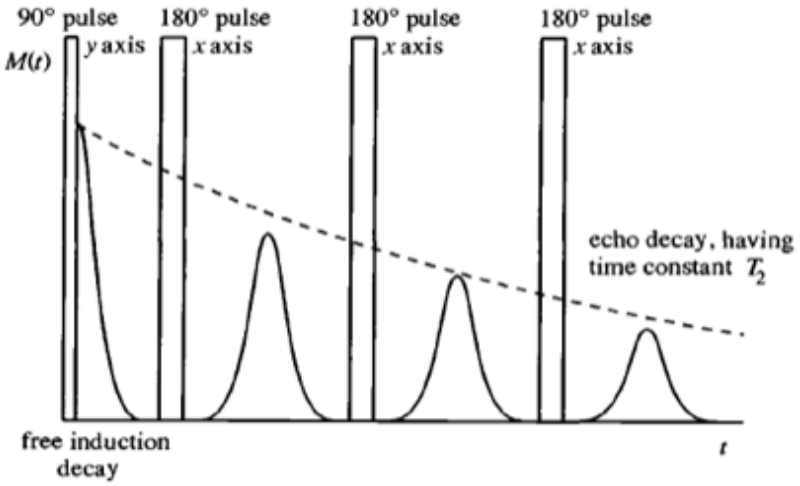


Fig. 2.12: Representação de uma sequência de impulsos múltiplos ($\pi/2 - \pi_n$): sequência Carr-Purcel/Meiboom-Gill. Adaptado de [3].

2.6.3 Tempo de relaxação transversal, T_2^*

A leitura do sinal de FID, como já referido, não é viável para o cálculo da constante de tempo T_2, uma vez que o decaimento de sinal é afetado pela perda de coerência de fase dos spins no retorno da magnetização. Esta perda deve-se, essencialmente, ao efeito do movimento de spins adjacentes, devido a vibrações moleculares ou rotações, e à não-homogeneidade do campo magnético. Por este motivo, o decaimento da magnetização transversal após um impulso $\pi/2$ segue um decaimento exponencial mais rápido, segundo uma constante de tempo T_2^* em vez de T_2 [5]:

$$M_{xy}(t) = M_z^0 e^{-\frac{t}{T_2^*}}. \qquad (2.72)$$

T_2^* pode ser definido de forma simplista com base na expressão (2.64), por [9]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*}\ , \qquad (2.73)$$

onde T_2^* representa a combinação dos efeitos do campo magnético não-homogéneo e dos efeitos de termodinâmica. A constante T_2' é dependente tanto das especificações do equipamento utilizado como das caraterísticas da amostra em estudo. Deste modo, o estudo desta constante permite qualificar a homogeneidade do campo magnético utilizado.

2.7 Difusão Molecular

Por **difusão molecular** entende-se o movimento translacional aleatório e descoordenado das moléculas que constituem um meio material. Exceto em estado sólido, as moléculas possuem sempre movimento de difusão. Sob a ação de um campo magnético, este movimento tende a orientar-se na direção de maior intensidade do campo (sempre que as moléculas apresentarem momento magnético e o campo magnético não seja uniforme ao longo da molécula) [3,11]. Em meios perfeitamente homogéneos este efeito é minimizado. No entanto, existe sempre variação do campo magnético responsável por este efeito que será tanto maior quanto maior a não homogeneidade do campo. Aquando do movimento dos núcleos de uma região, por alteração da intensidade do campo magnético a que estão localmente sujeitos, ocorre variação da taxa de precessão nuclear e, consequentemente, discrepância em fase entre os spins [2]. Assim, a difusão molecular pode ser estudada através das medidas dos tempos de relaxação dos spins nucleares num meio não homogéneo, uma vez que estes dependem do tempo de reorientação molecular. O método mais utilizado para o estudo deste efeito utiliza uma sequência de eco de spin Carr Purcell/Meiboom Gill. Uma sequência simples (Hahn) poderia também ser utilizada; no entanto, como já descrito, nem sempre permite uma medição precisa de T_2 devido à ação conjunta dos efeitos de não-homogeneidade e difusão molecular. O perfeito refasamento de todos os spins só ocorre se, após a aplicação do impulso π, todos os spins experimentarem a ação da mesma intensidade de campo durante o tempo 2τ. Caso haja efeito de difusão, o refasamento não é perfeito, sendo consequentemente comprometida a amplitude máxima do sinal de eco [3,11,12]:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{\left[(-\gamma^2 G^2 D t^3)/12n^2\right]} \quad . \qquad (2.74)$$

Na expressão, G representa o valor do gradiente de campo magnético de um campo não homogéneo; D o coeficiente de difusão; t o tempo total até ocorrer o eco; e n o número de impulsos π. Devido à dependência em t^3, os efeitos de difusão são pronunciados para grandes valores de t, afetando assim medição de valores de T_2 longos. O uso de vários impulsos π no intervalo de tempo t permite, assim, reduzir o erro quadrático médio da dispersão de fase por um factor determinado por $1/n^2$. Incluindo o efeito do decaimento natural da magnetização, a expressão (2.74) é dada por [12]:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{\left[\left(-\frac{t}{T_2}\right)+(-\gamma^2 G^2 D t^3)/12n^2\right]} \quad . \qquad (2.75)$$

Para que o efeito de difusão seja notório é importante que se verifique sempre a seguinte condição [12]:

$$12/\gamma^2 G^2 D \leq T_2^3 \qquad (2.76)$$

Notar que este método pressupõe o conhecimento prévio de T_2 e de G.

Em termos de aquisição de imagem, o efeito de difusão molecular é notório, uma vez que a intensidade de cada pixel adquirido é dependente da densidade protónica (concentração de moléculas de água) e dos tempos de relaxação. Assim, a presença de maior ou menor efeito de difusão leva à variação de intensidade de sinal, dependente do meio envolvente. Outro dado importante que podemos extrair por efeito de difusão é o estudo de estruturas através das quais as moléculas se difundem, como é o caso dos tecidos nervosos ou filamentos proteicos dos músculos. Conseguindo determinar como a água difunde, conseguimos extrair inúmera informação sobre o objeto *("diffusion tensor imaging")* [13,14].

Todos os conceitos abordados neste capítulo são base essencial à espectroscopia por RMN. Para além de toda a descrição teórica da espectroscopia por RMN, foram ainda abordadas as técnicas para medição dos tempos de relaxação (relaxometria) e coeficiente de difusão molecular. Esta revisão permite assim não só uma melhor compreensão do funcionamento do equipamento de RMN utilizado, como ainda do propósito das experiências realizadas, temas estes abordados nos capítulos seguintes.

Referências Bibliográficas

1. Charles P. Slichter. Principles of Magnetic Resonance.. Third Edition. Enlarged and Updated Springer-Verlag. 1989
2. Malcolm H. Levitt. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Second edition. John Wiley & Sons Ltd. 2008. ISBN 978-0-470-51117-6
3. Brian Cowan. Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation. Cambridge University Press. 1997. ISBN: 0-521-3039-1
4. Thomas L. James. Fundamentals of NMR. University of California. 1998
5. E. Mark Haacke, et al. Magnetic Resonance Imaging, Physical Principles and Sequence Design. WILEY-LISS. 1999. ISBN: 0-471-35128-8
6. Zhi-Pei Liang, Paul C. Lauterbur. Principles of Magnetic Resonance Imaging, A signal Processing Perspective. IEEE Press. 2000. ISBN: 0-7803-4723-4
7. António Rocha Gonsalves, Teresa Pinho e Melo. Espectroscopia de Ressonância Magnética e Nuclear. Imprensa da universidade de Coimbra. 2006. ISBN: 972-8704-84-4
8. Mark A. Brown, Richard C. Semelka. MRI: Basic principles and applications. 3rd ed. WILEY-LISS. 2003. ISBN 0-471-43310-1
9. TeachSpin Support Staff. Pulsed/CW NMR Spectrometer PS2-A/B/C INSTRUCTOR'S MANUAL. TeachSpin Inc.
10. Paul T. Callaghan. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. Thomon Press (India). 1991. ISBN: 0-19-853997-5
11. Victor M. S. Gil, Carlos F. G. C. Geraldes. Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos, Métodos e Aplicações. Fundação Calouste Gulbenkian. 2ºEdição. 2002 ISBN: 972-31-0969-7
12. H. Y. Carr; E. M. Purcell. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. Physical Review, Volume 94, Nº 3, January 1954
13. Susumu Mori. Introduction to Diffusion Tensor Imaging. Elsiver, First Edition 2007
14. Susumu Mori. Peter B. Barker. Diffusion Magnetic Resonance Imaging: Its Principle and Applications. The Anatomical Record (NEW ANAT.) 257:102–109, 1999

Capítulo 3

TeachSpin PS2-B: Pulsed NMR Spectrometer

Introdução

O TeachSpin PS2-B é um espectrómetro por RMN que permite a análise de sinais de dois tipos de núcleos, núcleos de hidrogénio (protões) e de flúor, podendo ser estudada uma grande variedade de moléculas em líquidos e nalguns sólidos [1]. As experiências podem ser feitas tanto em modo pulsado como em modo contínuo. Para esta dissertação o PS2-B foi apenas utilizado em modo pulsado. Este equipamento é totalmente analógico, sendo desprovido de software para aquisição e armazenamento de dados. No entanto, permite a conexão de várias saídas, quer para leitura de sinais, quer para estudo de diferentes componentes eletrónicos, sempre que justificável. Sendo facilmente conectado a um sistema de aquisição de dados, osciloscópio ou computador, é possível observar os desvios químicos das moléculas por aplicação da transformada de Fourier (FFT). Nas experiências realizadas, a recolha de dados foi feita através de um osciloscópio digital. Neste capítulo são apresentadas as diferentes componentes do equipamento e respetivo modo de funcionamento em modo pulsado.

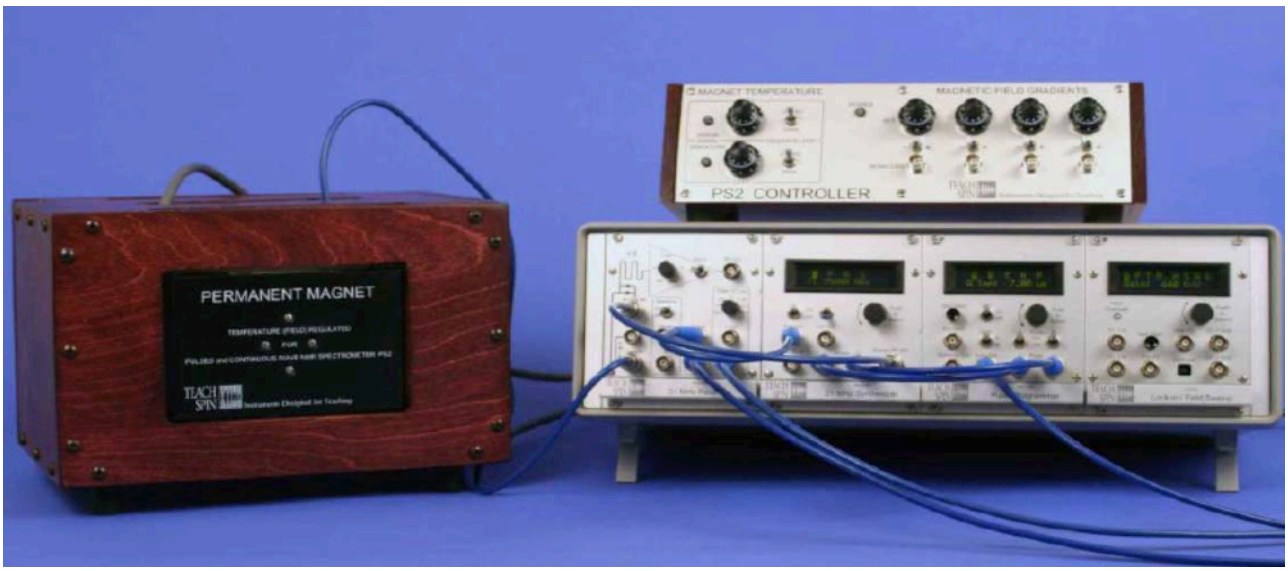


Fig. 3.1: PS2-B: magneto (à esquerda); mainframe (à direita e em baixo do controlador; módulos da esquerda para a direita: recetor, sintetizador, programador de impulsos, lock-in/varrimento de frequência); controlador (à direita e em cima do mainframe). Adaptado de [5].

3.1 Equipamento: Introdução

Existem três unidades constituintes do espectrómetro PS2-B:

- MAINFRAME (constituído por três módulos, para funcionamento em regime pulsado (PW) ou para funcionamento em modo contínuo (CW), e uma fonte de alimentação de potência DC);
- MAGNETO (com uma Sonda de Prova de RF montada no seu interior);
- CONTROLADOR (com eletrónica sensível à temperatura do magneto e controlo de gradiente campo).

Todas as unidades são interligadas usando a mesma fonte de energia (+5V, ± 15V) instalada no Mainframe (esquema figura 3.2).

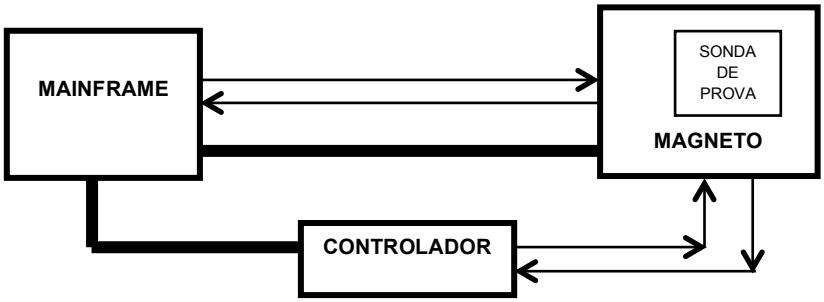


Fig. 3.2: Esquema simplificado das três unidades do PS2-B; ⇆, transmissão de sinais; ▬, linha de alimentação de potência.

As figuras seguintes mostram as partes constituintes do PS2-B (figura 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6).

Fig. 3.3: Módulo Mainframe – Transmissor/Recetor à esquerda; Sintetizador à direita.

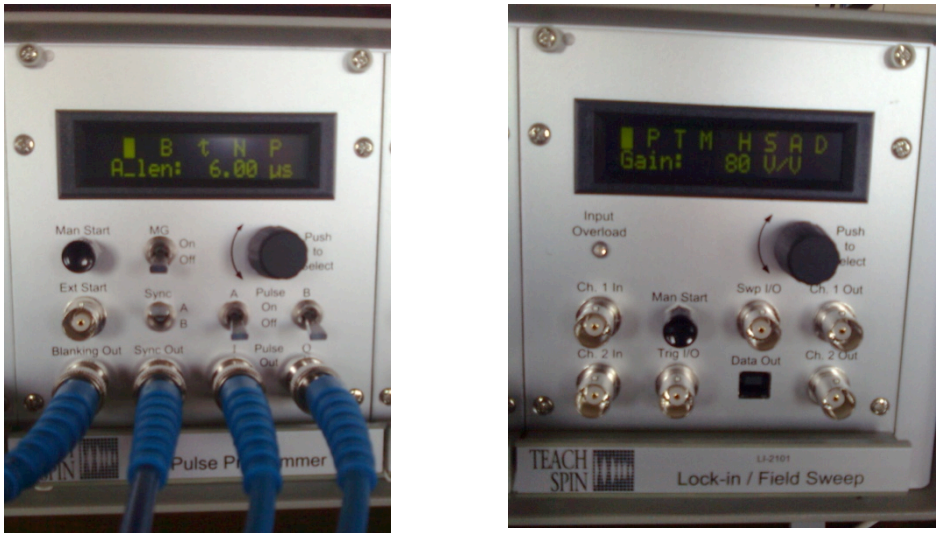


Fig. 3.4: Módulo Mainframe – Programador de impulsos à esquerda; Lock-In/varredura de frequências à direita.

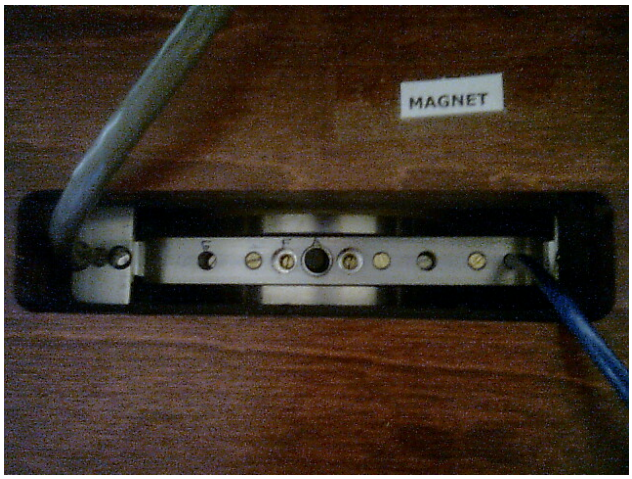


Fig. 3.5: Vista superior do magneto.

Fig. 3.6: Controlador: à esquerda, controladores de temperatura; à direita, controladores de gradiente de campo.

O mainframe integra toda a eletrónica capaz de gerar os impulsos de excitação, de receber os sinais de radiofrequência induzidos na sonda de prova, e de processar os mesmos. É ainda dotado de um sistema de deteção em amplitude e fase, podendo operar em modo contínuo ou pulsado, consoante o objetivo do estudo. Incorpora, assim, diversos módulos funcionais: sintetizador, programador de impulsos, transmissor/recetor de impulsos, lock-in/varrimento de frequência (este último apenas utilizado em modo contínuo).

O magneto é um iman permanente de NdFeB que cria um campo magnético de $0.50 \pm 0.02T$, com homogeneidade mínima de campo de $0.5mT$ num volume de $0.1cm^3$ [1]. Fisicamente, é composto por dois discos/polos, estando contida entre eles a sonda de prova, constituída por um solenoide de impedância 50Ω, responsável pela excitação dos spins e transmissão do sinal de radiofrequência resultante do seu movimento de precessão. Dada a elevada sensibilidade à temperatura caraterística deste tipo de magnetos, o equipamento faz-se acompanhar de um sistema controlador. Este possui uma eletrónica adaptada à regulação da temperatura do magneto e ao controlo das bobinas de gradiente existentes em torno da sonda de prova. Através do controlador é, assim, mantida a temperatura do magneto e a máxima magnitude e homogeneidade do campo magnético permanente.

3.2 Funcionamento em modo pulsado, PW

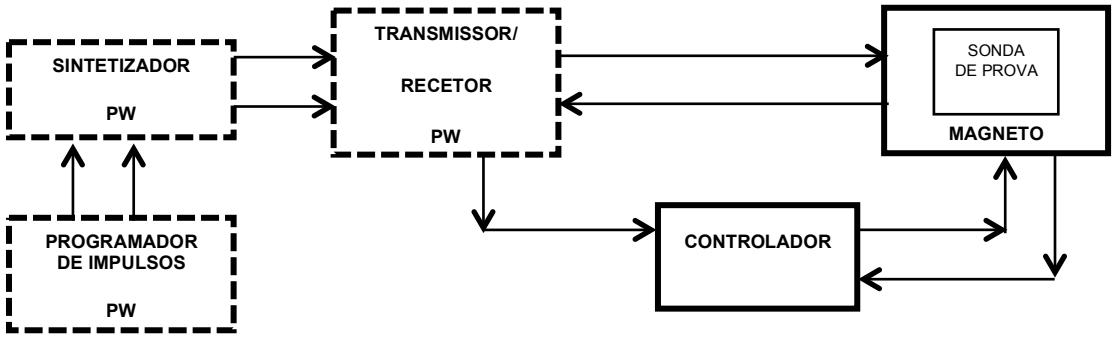


Fig. 3.7: Esquema simplificado dos constituintes do PS2-B intervenientes na operação em modo pulsado.

Em funcionamento em modo pulsado, para além do magneto/sonda de prova e controlador, apenas são utilizados os módulos sintetizador, programador de impulsos, e transmissor/recetor do mainframe (figura 3.7).

A definição temporal do impulso ou sequência de impulsos é realizada no programador de impulsos, e enviada ao módulo sintetizador. Daí, o sinal é enviado ao módulo transmissor/receptor, responsável pelo seu envio e pela receção do sinal induzido na sonda de prova. O sinal enviado é, assim, o responsável pela criação de um campo magnético $\vec{B}_1(t)$, capaz de gerar a rotação da magnetização dos spins nucleares aquando do impulso de radiofrequência (RF). O sinal de RF induzido na sonda de prova por relaxação dos spins é enviado ao módulo transmissor/recetor para posterior processamento.

Na subsecção seguinte, subsecção 3.3, é feita a descrição de cada componente interveniente, de modo a facilitar a perceção do seu funcionamento.

3.3 Descrição de módulos – PW

1. SINTETIZADOR

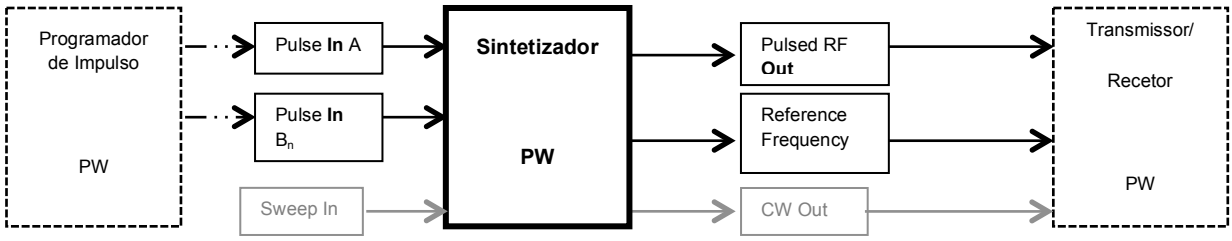


Fig. 3.8: Esquema funcional simplificado do módulo Sintetizador.

A figura 3.8 representa um esquema funcional simplificado do módulo Sintetizador. Através deste módulo, é definida a **frequência** do impulso de RF enviado à sonda de prova, que pode tomar valores entre $1MHz$, aproximadamente, até acima de $30MHz$ (ajustável com incrementos de frequência de $10Hz$, $1kHz$ ou $100kHz$), tendo uma estabilidade de $\pm 50ppm$. Esta largura de espetro é muito grande em relação ao necessário para o funcionamento do espectrómetro, uma vez que a diferença de frequências de precessão entre núcleos de hidrogénio e de flúor é de apenas 6%. No entanto, tal gama permite acomodar grande variação do campo magnético permanente de unidade para unidade, dada a sua elevada sensibilidade à temperatura ambiente. A frequência de calibração do espectrómetro vem definida pelo fabricante, para protões, a $21{,}5MHz$ (de acordo com $\gamma_{protão} = 2.675\text{x}10^{8}\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ para núcleos de hidrogénio e campo magnético B_0 de valor $0.50 \pm 0.02\,T$) [1].

Ainda através deste módulo, quando em funcionamento em modo contínuo, é regulada a amplitude, a qual pode variar de $-10dB$ a $-65dB$, sendo ajustada a incrementos de $1dB$.

Na totalidade, este módulo opera com 4 conexões intervenientes em modo pulsado representadas na figura 3.8: dois sinais de entrada, e dois sinais de saída [1].

Sinais de entrada:

- **Sinal A e sinal B_n:** responsáveis por transmitir ao módulo Sintetizador a informação temporal da sequência de impulsos de RF que moldam o sinal de RF usado para atuar sobre os spins.

Sinais de saída:

- **Pulsed RF Out**: impulso de RF de alta potência que é enviado à bobina da amostra pelo módulo transmissor/recetor.
- **Reference Frequency:** sinal contínuo sinusoidal de RF de referência, usado como entrada no sistema *phase sensitive detector (PSD)* no módulo transmissor/recetor. A **fase** deste sinal, relativamente à fase do sinal Pulsed RF Out, pode ser ajustada, quase continuamente (incrementos de $1°$) pelo selecionador de fase deste módulo, podendo variar de -180 a $180°$.

2. PROGRAMADOR DE IMPULSOS

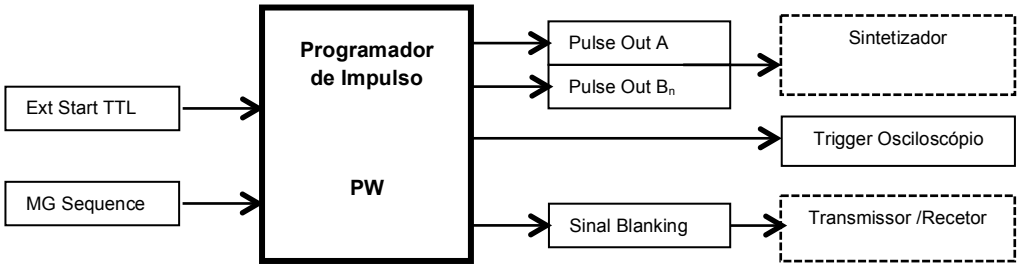


Fig. 3.9: Esquema funcional simplificado do módulo Programador de Impulsos.

A figura 3.9 representa um esquema funcional simplificado do módulo Programador de Impulsos. Neste módulo existem dois tipos de impulsos que se pode programar, impulsos A e $B_{(n)}$, sendo ajustável o seu **tempo de duração** (A_Length e B_Length, de 0.02 a $20.02\ \mu s$), o **tempo entre impulsos A e B** (tau (τ), de 0.0001 a $9.99s$), e o **tempo de repetição entre sequências de impulsos** (período (P), de $0.2ms$ a $100s$). De notar que numa sequência de impulsos apenas é permitido um impulso A, sendo possível definir vários impulsos B, desde zero a cem, (Num_B). Quando é necessário um tempo de repetição longo, é possível gerar manualmente a sequência de impulsos selecionando no menu P, de período, a opção manual e utilizando um botão existente no painel do módulo, botão **Man Start**, para originar a sequência. Operando em modo pulsado, a ação do impulso de RF é ajustada por variação do tempo de duração do impulso de amplitude constante. A análise visual do sinal de RMN obtido permite verificar uma rotação da magnetização de $90°$ ou $180°$. Este módulo opera com dois sinais de entrada e quatro sinais de saída (figura 3.9) [1].

Sinais de entrada:

- **Sinal Ext Start TTL:** impulso $(4V, 1\ \mu s)$ que inicia a sequência de impulso A e respetivos impulsos B_n, em vez da sua repetição interna, permitindo a sincronização com um sistema coletor de dados.
- **Sequence MG:** é usado para desativar a alternância de fase Meibohm-Gill de $90°$ entre impulsos A e B_n, numa sequência de impulsos para medição de T_2 com recurso a múltiplos impulsos B.

Sinais de saída:

- **Trigger:** impulso curto $(0.5\mu s\ TTL)$ que coneta ao osciloscópio, permitindo a sincronização pelo impulso A ou B_n.

- **Signal Blanking:** impulso ligeiramente mais longo que os impulsos A ou B_n, utilizado para bloquear o recetor, permitindo a sua rápida recuperação após a transmissão (previne o carregamento dos condensadores internos durante o impulso de RF).
- **Pulse Out A e B_n,:** impulso ou sequência de impulsos, de acordo com as caraterísticas definidas, a enviar ao módulo sintetizador (e daí ao módulo transmissor/ recetor).

3. TRANSMISSOR /RECETOR DE IMPULSOS

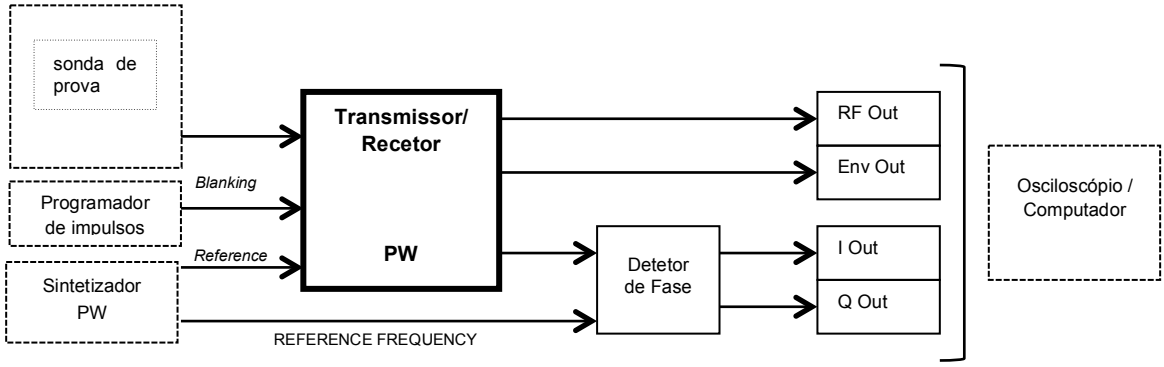


Fig. 3.10: Esquema funcional simplificado do módulo transmissor/recetor.

A figura 3.10 representa um esquema funcional simplificado do módulo transmissor/recetor. Este módulo tem duas funções principais:
- Transmissor: emite o impulso ou sequência de impulsos de RF para a sonda de prova, criando-se o campo magnético $\vec{B}_1(t)$ que atua sobre os spins da amostra.
- Recetor: recebe o sinal induzido pelo movimento de precessão livre dos spins da amostra;

Internamente, é composto por toda uma eletrónica capaz de coordenar o seu modo de funcionamento e tratar o sinal recebido, permitindo a sua análise sob diferentes formas. Trata-se, assim, do módulo central na operação do sistema de RMN [1].

Sinais de entrada:
- **Pulsed RF In, Reference frequency In:** provenientes do módulo sintetizador (saídas Pulsed RF Out e Reference frequency) .
- **Signal Blanking:** proveniente do módulo programador de impulso (saída Signal Blanking).

Sinais de saída:

- **RF Out:** corresponde ao sinal originado na sonda de prova, devidamente amplificado e filtrado; é isolado por um amplificador seguidor de tensão, representando assim o sinal RF original. Este sinal apresenta uma forma sinusoidal, cuja amplitude vai diminuindo ao longo do tempo, sendo visível uma parte positiva e outra negativa devido ao movimento de rotação dos spins em torno do eixo do campo magnético estático.
- **Env Out:** representa a função envolvente de RF Out. O sinal proveniente da sonda de prova é amplificado e filtrado; em seguida, é retificado de modo a que todos os valores se tornem positivos; sendo depois selecionadas apenas as amplitudes máximas em cada ciclo, com filtro de constante de tempo adequada (detetor de envolvente) obtendo-se o sinal final, o sinal de RMN caraterístico.
- **Sinal I Out e Q Out:** são os sinais resultantes do sistema de detetor de fase, método *"phase-sensitive detection"* (PSD).

3.1 MODO DE FUNCIONAMENTO DO MÓDULO TRANSMISSOR/RECETOR:

A emissão e a receção de sinal são efetuadas através da mesma conexão transmissor/recetor-magneto/sonda de prova. De modo a coordenar o seu funcionamento, existe um sistema de díodos (dispositivos não lineares) e linhas de transmissão ressonantes associados a um acoplador direcional, implementados no circuito do módulo (análise do diagrama de blocos, figura 3.11).

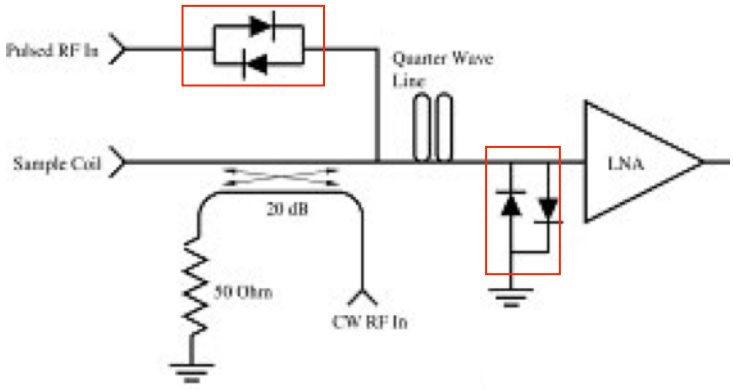


Fig. 3.11: Diagrama do sub-bloco de entrada/saída. Adaptado de [1].

A forma como o **sistema de díodos** atua no circuito é determinada pela tensão aplicada aos mesmos. O díodo é um dispositivo semicondutor, com dois terminais, que tem curva caraterística de corrente-tensão (I-V) não linear. Neste equipamento, são utilizados díodos de silício formados pela junção de materiais de tipo *p* e de tipo *n*. O símbolo de um **díodo ideal** e a sua curva

característica I-V estão representados na figura 3.12. Funcionalmente, a sua operação, de bloqueio ou de condução, depende da polaridade da tensão aplicada nos seus terminais [2,3]. Assim:

- quando a tensão aplicada nos terminais do díodo é não negativa ($V_D \geq 0$), diz-se que o díodo está diretamente polarizado, ou "em condução";
- quando $V_D < 0$, diz-se que o díodo está inversamente polarizado, ou "em corte".

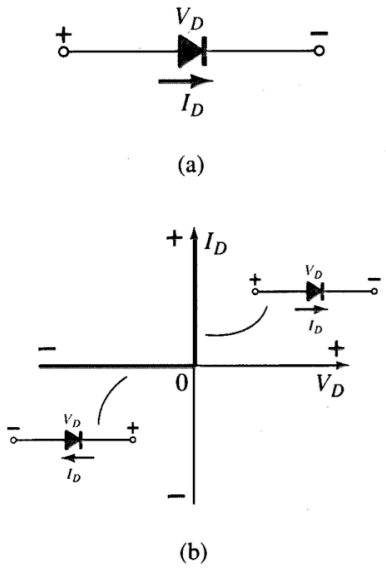


Fig. 3.12: a) Díodo ideal: símbolo; b) curva caraterística de um díodo ideal . Adaptado de [2].

Assim, verifica-se que um díodo ideal consiste num dispositivo de dois estados, que apresenta impedância zero quando polarizado diretamente e impedância infinita quando polarizado inversamente.

No que respeita ao **díodo real**, este só entra em condução quando a tensão aplicada, V_D, atinge um valor superior a zero (V_0). A corrente através do díodo pode ser descrita como uma função exponencial da tensão aplicada V_D [3]:

$$I_D = I_0\left(e^{\frac{V_D}{V_0}} - 1\right), \qquad (3.1)$$

onde V_0 é de aproximadamente $0.6V$ nos díodos de silício, I_0 é uma constante positiva, e V_D toma valores positivos quando o ânodo do díodo se encontra a potencial superior ao do cátodo (figura 3.13).

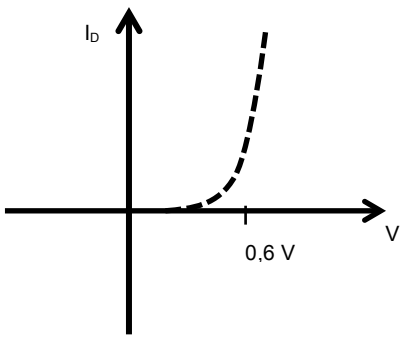


Fig. 3.13: Curva caraterística de um díodo de silício.

Para $V_D < 0$, flui uma corrente de intensidade muito pequena, no sentido inverso. Esta corrente pode ser aproximada a zero em muitas situações práticas.

Dado que as tensões dos sinais de RF tanto podem ser positivas como negativas, $V_D < 0$, são usados no circuito díodos em par, conectados de forma antiparalela, "back-to-back". A sua representação e curva característica são apresentadas na figura 3.14.

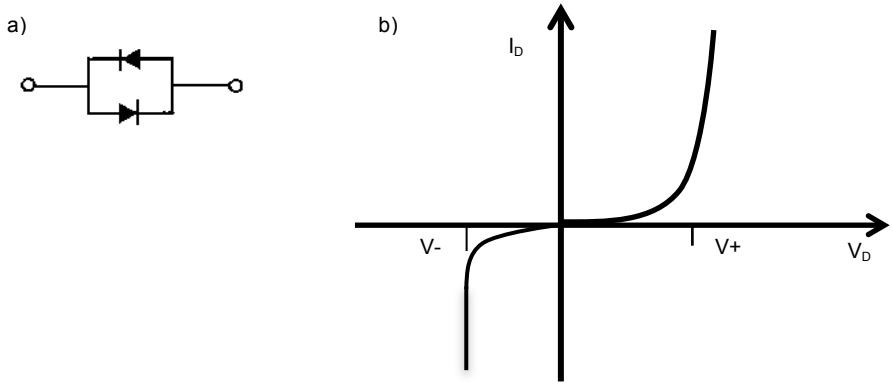


Fig. 3.14: a) Conjunto de diodos "back-to-back"; b) Curva caraterística de díodos "*back-to-back"*.

Nesta configuração, quando $|V_D| \ll V_0$, o par de díodos funciona como circuito aberto; quando $|V_D| > V_0$, são tratados como curto-circuito.

Quando o sistema opera **entre impulsos** não existe nenhum sinal de entrada vindo do módulo sintetizador. O único sinal de entrada é proveniente da sonda de prova, induzido na sonda pelo movimento de precessão da magnetização da amostra. Este sinal apresenta uma tensão muito pequena (cerca de microvolt) quando comparada com o valor de tensão direta V_0. Nesta condição, o circuito de díodos *back-to-back* funciona como circuito aberto. Deste modo a entrada do recetor é apenas acoplada à sonda de prova, de modo a permitir a amplificação do sinal de RF induzido,

(figura 3.17, c, modo recetor). A conexão sonda de prova-transmissor/recetor (entrada LNA), é assegurada através de uma **linha coaxial** $\boldsymbol{\lambda/4}$. No Anexo I encontra-se a informação detalhada sobre o funcionamento das linhas de transmissão. Esta linha de $\lambda/4$ é utilizada como transformador de impedâncias. Na prática esta linha atua como um inversor de impedância, transformando uma baixa impedância numa elevada impedância, ou vice-versa; assim, uma linha $\lambda/4$ em circuito-aberto resulta em impedância zero de entrada, enquanto uma linha de $\lambda/4$ em curto-circuito causa uma impedância de entrada infinita. Dada a existência de pequenas perdas por atenuação ao longo da linha, nunca se atinge um circuito-aberto perfeito. Assim, no lugar de um circuito-aberto temos uma alta impedância resistiva [4,5].

O conjunto de díodos existente na entrada do recetor (ver figura 3.11) não tem qualquer tipo de efeito na transmissão do sinal de pequena tensão (proveniente da sonda de prova) ao módulo recetor. No diagrama da figura 3.11 observa-se ainda a existência de um acoplador direcional no circuito. O acoplador direcional permite enviar os impulsos RF à sonda de prova, e dirigir ao recetor o sinal produzido nessa sonda. De modo a compreender melhor o funcionamento do **acoplador direcional** explica-se seguidamente, e de forma breve, o funcionamento de um dispositivo de apenas "duas portas" [6].

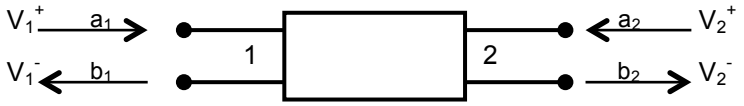


Fig. 3.15: Dispositivo "de duas portas", ondas incidentes e refletidas em cada "porta".

O esquema exemplificado na figura 3.15 mostra um dispositivo de "duas portas" onde, nas portas 1 e 2, existem ondas incidentes, a_1 e a_2 respetivamente, e ondas refletidas, b_1 e b_2 respetivamente. De um modo generalizado a_n representa as ondas incidentes e b_n as ondas refletidas para um dispositivo de n_i portas. Os valores normalizados para cada tipo de onda podem ser expressos de acordo com a tensão, V_{n+} e V_{n-}, e valor de impedância caraterística, Z_{0n}, do dispositivo:

$$a_n = \frac{V_{n+}}{\sqrt{Z_{0n}}} \quad , \quad b_n = \frac{V_{n-}}{\sqrt{Z_{0n}}} \quad . \qquad (3.2)$$

De modo a compreender o funcionamento deste dispositivo admitamos que uma fonte é conectada à porta 1, gerando-se assim uma onda incidente a_1. Parte da amplitude desta onda é refletida de volta para a entrada (devido a desadaptação de impedância), enquanto o restante sinal é transmitido através do dispositivo. Este sinal pode mudar tanto em amplitude como em fase

antes de emergir na porta 2. Dependendo da terminação nesta porta, parte da amplitude do sinal é refletida de volta para a porta 1, gerando-se consequentemente a onda refletida associada b_1. Assim, verifica-se que a onda refletida b_1 depende das ondas incidentes a_1 e a_2. A onda emergente b_2, consequentemente, também depende das ondas incidentes a_1 e a_2. No Anexo I encontra-se descrita a relação matemática entre estas ondas.

Um acoplador direcional de "quatro portas" permite que as ondas incidentes e refletidas se propaguem separadamente no mesmo dispositivo. As "quatro portas" podem ser pensadas do seguinte modo (figura 3.16): Porta 1, porta de entrada; Porta 2, porta de saída; Porta 3 e Porta 4 como portas auxiliares.

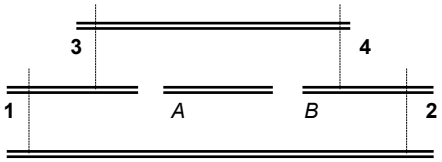


Fig. 3.16: Acoplador direcional/dispositivo "de quatro portas".

A onda incidente na porta 1, propaga-se através do guia de onda principal para a porta 2. Devido à existência de dois orifícios entre o guia principal e o secundário, parte da onda incidente atravessa ambos os orifícios, *A* e *B*. No guia de onda secundário vai ocorrer propagação em ambos os sentidos, de 3 para 4 e de 4 para 3. As ondas que emergem na porta 3 interferem destrutivamente, uma vez que percorrem caminhos com uma diferença de $\lambda_g/4$. Na porta 4 a interferência é construtiva. Num dispositivo ideal, o valor da intensidade na porta 3 é zero. Este dispositivo é sensível à frequência, uma vez que depende do espaçamento de quarto de onda entre os orifícios [7]. Tal como o dispositivo de duas portas, também este pode ser analisado através de uma matriz de *scattering* (Anexo I).

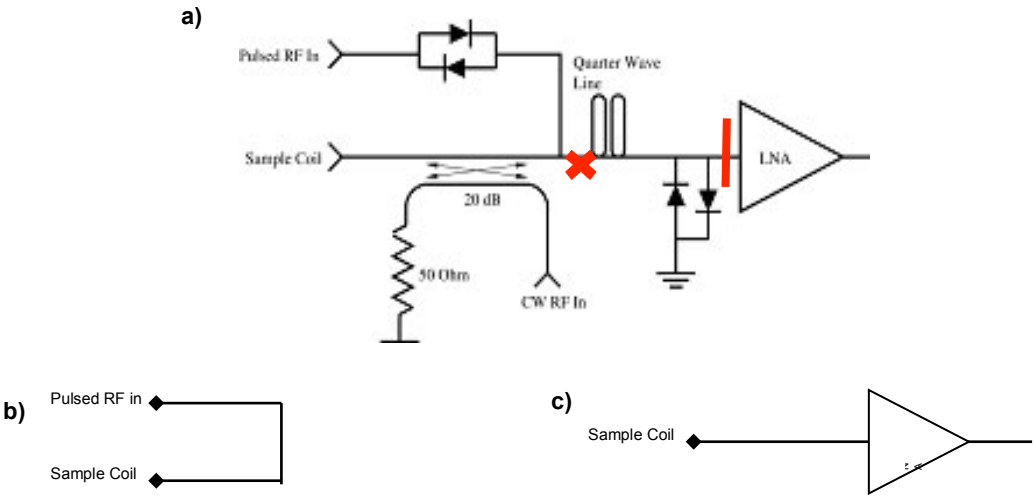


Fig. 3.17: a) Diagrama do circuito do sub-bloco de entrada/saída (x – antinodo / I – nodo); b) modo transmissor, impulso RF ON; c) modo receptor. Adaptado de [1].

Durante a **transmissão dos impulsos**, estão envolvidos ambos os conjuntos de díodos apresentados no circuito. O primeiro conjunto de díodos, conectado à entrada do módulo (Pulsed RF In), atua na ligação módulo sintetizador (impulso de RF) – sonda de prova. O segundo conjunto, juntamente com a linha de transmissão $\lambda/4$, atua de modo a bloquear a entrada de sinal ao módulo recetor durante a transmissão dos impulsos de radiofrequência.

Dado que o impulso de RF de saída do módulo sintetizador tem um valor de tensão de aproximadamente $25V$ ($V_D > V_0$), o primeiro conjunto de díodos apresenta baixa impedância ao fluxo de corrente estabelecido, funcionando em curto-circuito.

Pela análise do diagrama da figura 3.17, verificamos que o segundo conjunto de díodos, existente na entrada do LNA do circuito, tem também uma grande tensão aplicada pelo que pode também ser considerado como um curto-circuito. A impedância dos díodos é muito menor que 50Ω, que é o valor da impedância caraterística da linha coaxial $\lambda/4$; assim, existe um sinal refletido no final da linha coaxial, com desfasamento de $180°$ relativamente ao sinal incidente nos díodos. Este sinal refletido define-se como uma onda estacionária na linha λ/4, com um nodo na entrada para o LNA, e um antinodo na extremidade oposta da linha λ/4. Sendo a extremidade da linha λ/4, onde o impulso de RF é acoplado a partir do sintetizador, um antinodo, este ponto possui elevada impedância, podendo ser tratado como um circuito aberto. O comprimento da linha λ/4 transforma a baixa impedância no seu final numa alta impedância na outra extremidade: o impulso de RF é, assim, aplicado à sonda de prova tal como pretendido (figura 3.17: a)) [1].

As alterações nas conexões ao recetor/transmissor ocorrem num tempo de microssegundos, de modo a que sinais com curto T_2 possam ser observados.

Dado que o sinal de entrada no LNA, durante um impulso de RF, é muitas ordens de grandeza superior à tensão induzida na bobina da amostra, existe no circuito um **sistema de blanking** que assegura proteção e uma rápida recuperação após o fim do impulso de RF transmitido. Este sistema é controlado pelo módulo Programador de Pulso, podendo ser ativado ou desativado no painel de controlo do módulo. Quando ativado, é enviado um sinal de "blanking" ao módulo recetor com o propósito de reduzir o ganho dos amplificadores de RF durante a transmissão do impulso de RF, de modo a prevenir sobrecarga dos amplificadores e para prevenir que os condensadores dos detetores sejam carregados. Este sinal de "blanking" começa 10 nanosegundos antes do impulso de RF e termina quando o impulso de RF está completo. Através de um controlador, Blanking Control, é possível estender o período de "blanking" após o impulso RF de modo a otimizar o intervalo de "blanking" para diferentes afinações/ajustes da sonda de prova.

O **LNA** tem aproximadamente $20dB$ de ganho e $2.5dB$ de nível de ruído, e tem como principal função a amplificação do sinal recebido, de modo a que possa ser processado pelos componentes seguintes do sistema detetor. O valor do nível de ruído, $2.5\,dB$, corresponde ao valor de ruído

adicional aquando da amplificação que é gerado espontaneamente pelos componentes do amplificador, denominado normalmente valor de ruído (NF). Numericamente, o seu valor é dado pela razão entre o valor da razão sinal/ruído de entrada no dispositivo eletrónico pelo valor da razão sinal/ruído de saída [8]:

$$NF(dB) = \frac{Sinal/Ruído_{entrada}}{Sinal/Ruído_{saída}} \quad . \quad (3.3)$$

A grande diferença entre os valores de ganho de sinal e do ruído permite que o sinal amplificado seja transmitido ao elemento seguinte com um acréscimo mínimo de ruído (boa relação sinal-ruído).

Na saída do LNA existe um amplificador de ganho variável (VGA), cujo controlo de ganho pode ser ajustado de 0 a $80dB$. Após o VGA, o sinal é processado por um filtro passa-banda (BPF) para eliminar o ruído fora da banda estabelecida. A frequência central de atuação do filtro é ajustada à frequência de ressonância de núcleos de hidrogénio (p) ou de flúor (f). O sinal de saída do BPF é depois direcionado a três saídas distintas: um amplificador seguidor de tensão, que produz o sinal final RF Out; um detetor de envolvente, que produz o sinal final ENV Out; e um detetor sensível à fase, que produz os sinais finais I Out e Q Out. Exceto o sinal RF Out, todos os restantes sinais são filtrados por um filtro RC de um polo de $6dB/oitava$, regulado no módulo sintetizador por um controlo TC. Este filtro comporta-se como filtro passa-baixo, ou seja, permite a passagem de baixas frequências e atenua ou reduz frequências acima da frequência de corte estipulada. O parâmetro do filtro que pode ser ajustado é o valor da constante de tempo, de $1.0\mu s$ a $3.3ms$ [1].

Todos os sinais de saída são passíveis de ser observados num osciloscópio.

3.2 DETETOR SENSÍVEL À FASE, (*"phase-sensitive detector"*, PSD):

O sinal de RF recebido da sonda de prova é um sinal de elevada frequência, o que causa dificuldades aquando do seu processamento. Daí a incorporação de um sistema detetor sensível à fase, também designado por sistema de desmodulação (figura 3.18), que o transforme num sinal de baixa frequência, mantendo a informação relevante de amplitude e fase (ou das partes real e imaginária). Especificamente, neste equipamento é utilizado um sistema de deteção em quadratura, o que permite detetar não só a amplitude de modulação, como a identificação do sentido do movimento de rotação de precessão dos spins. Funcionalmente, este sistema multiplica o sinal de RF por um sinal sinusoidal de referência; o produto é direcionado a um filtro passa-baixo. Este método de deteção é comummente designado de deteção coerente ou desmodulação síncrona. O facto de ser um sistema em quadratura significa que são usados dois detetores, que são ortogonais um em relação ao outro. Assim, o sinal é direcionado a um misturador que o multiplica pelo sinal de referência, enquanto no outro misturador é multiplicado

pelo mesmo sinal de referência mas com um desvio de fase de $90°$. Os sinais de saída I e Q do recetor são os resultantes deste sistema de deteção. Ambos os sinais de saída possuem uma tensão de saída dependente da diferença de fase, $\Delta\phi$, entre os dois sinais de entrada.

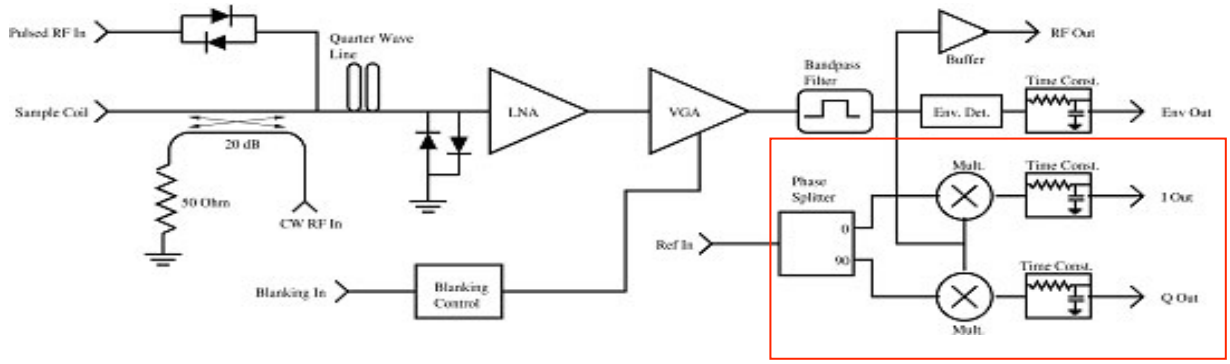


Fig. 3.18: Diagrama de blocos do módulo sintetizador, com identificação de sistema de deteção em fase. Adaptado de [1].

Para um qualquer detetor sensível à fase, analisando a figura 3.19, (em que v_1 representa o sinal de referência e v_2 um qualquer sinal a ser medido):

- quando v_1 está avançado em relação a v_2, a diferença de fase, ϕ, é positiva;
- quando v_1 está atrasado em relação a v_2, a diferença de fase, ϕ, é negativa.

Um detetor de fase típico produz uma resposta entre $-90°$ e $+90°$. Quando ϕ está entre $0°$ e $90°$, a saída é uma tensão positiva. Quando ϕ está entre $0°$ e $-90°$, a saída é uma tensão negativa [9].

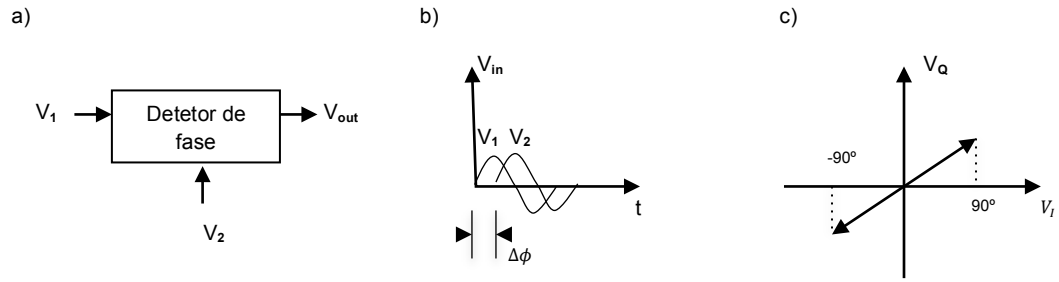


Fig. 3.19: a) O detetor sensível à fase tem dois sinais de entrada e um sinal de saída; b) ondas sinusoidais de igual frequência mas fases distintas; c) a saída do detetor sensível à fase é dependente da diferença de fase.

O sinal de referência é produzido no módulo sintetizador e enviado ao módulo recetor (sistema de deteção em fase, PSD). Pretende-se que este sinal seja coerente ou sincronizado tanto em frequência como em fase com o sinal de RF. Considerando o sinal de RF de precessão dos spins $A_{spins}\cos(w_{spins}t)$, e o sinal de referência $A_{ref}\cos(w_{ref}t+\Phi)$, a multiplicação de sinais pode ser descrita pelas expressões seguintes [10]:

Detetor coerente em fase, canal I:

$$V_I(t) = A_{spins}\cos(w_{spins}t) \times A_{ref}\cos(w_{ref}t + \Phi) =$$
$$= \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\cos(w_{spins}t + w_{ref}t + \Phi) + \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\cos(w_{spins}t - w_{ref}t + \Phi). \quad (3.4)$$

Considerando $w_{spins} = w_{ref} = 2\pi f$:

$$V_I(t) = A_{spins}A_{ref}\cos(2\pi ft)\cos(2\pi ft + \Phi)$$
$$= \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\cos(4\pi ft + \Phi) + \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\cos(\Phi)\ . \quad (3.5)$$

Analisando a figura 3.20, verifica-se que o primeiro termo da equação resultante representa um sinal modulado com uma frequência portadora $2f$, ao passo que o segundo termo respeita ao sinal de banda base; no espectro $V(f)$ apresentado, presume-se que o sinal de referência se limita ao intervalo $-W \leq f \leq W$. Portanto, é evidente que o primeiro termo da equação é eliminado pelo filtro passa-baixo, contanto que a frequência de corte desse filtro seja maior do que W, mas menor do que $2f - W$. Esse requisito é satisfeito escolhendo-se $f > W$. Na saída do filtro, obtemos então o sinal formado por [10]:

$$V_I(t) = \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\cos(\phi)\ . \quad (3.6)$$

A amplitude do sinal modulado é máxima quando $\phi = 0$ e mínima (zero) quando $\phi = \pm\pi/2$.

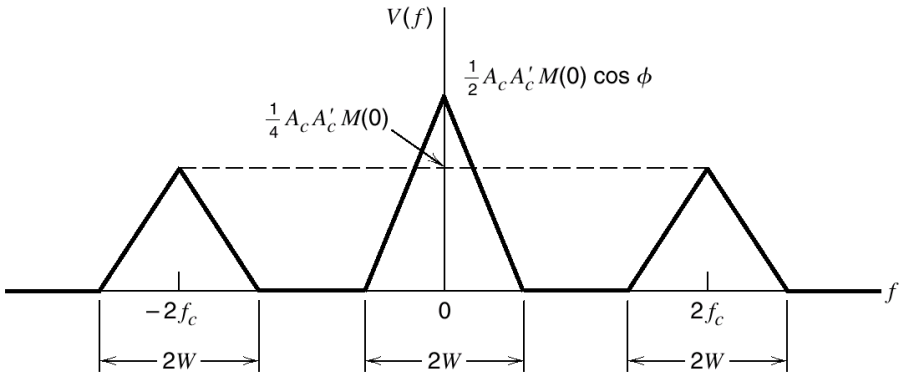


Fig. 3.20: Ilustração de um espectro de uma saída de modulador multiplicador que tem como entrada de referência $A'_c\cos(2\pi ft) = A'_c\cos(\omega t)$ uma onda modulada, sinal RF $A_c\cos(2\pi ft) = A_c\cos(\omega t)$; Φ, representa o desvio de fase entre os dois sinais de entrada. Adaptado de [10].

***Detetor coerente em quadratura, canal Q**:*

$$V_Q(t) = A_{spins}\cos(w_{spins}t) \times A_{ref}\,\mathrm{sen}(w_{ref}t + \Phi) =$$
$$= \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\,\mathrm{sen}(w_{spins}t - w_{ref}t - \Phi) + \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\,\mathrm{sen}(w_{spins}t + w_{ref}t + \Phi). \quad (3.7)$$

Considerando $w_{spins} = w_{ref} = 2\pi f$:

$$V_Q(t) = A_{spins}A_{ref}\cos(2\pi f t)\,\mathrm{sen}(2\pi f t + \Phi) =$$
$$= \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\,\mathrm{sen}(4\pi f t + \Phi) + \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\,\mathrm{sen}(\Phi) \quad . \quad (3.8)$$

Após o filtro passa-baixo:

$$V_Q(t) = \frac{1}{2} A_{spins}A_{ref}\,\mathrm{sen}(\phi) \quad . \quad (3.9)$$

O filtro passa-baixo utilizado filtra a componente a cerca de $40MHz$. Os sinais finais, I e Q, são identificados como *sinais diferença* (*"beat signals").* Por ajuste de fase do sinal RF Out do sintetizador, é possível fazer corresponder estes sinais à componente em fase ou em quadratura do sinal de RMN. Transportando esta informação à sua forma complexa, identifica-se a parte real e imaginária do sinal de RMN. O diagrama da figura 3.21 pretende ilustrar um detetor em quadratura típico de forma a melhorar a perceção do seu funcionamento [10].

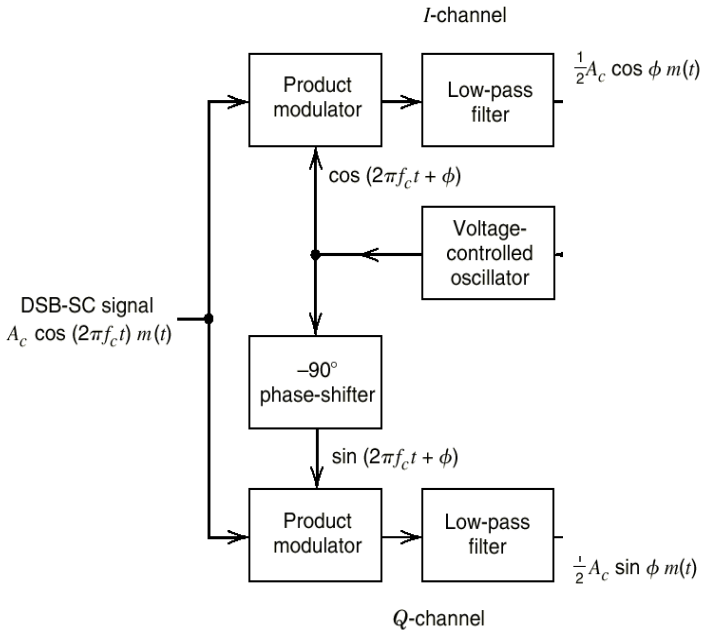
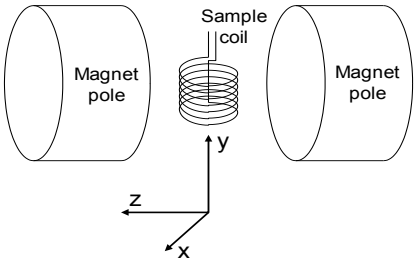


Fig. 3.21: Esquema de um detector em quadratura. Adaptado de [10].

Primeiramente suponhamos que o sinal do oscilador local tem a mesma fase do sinal de entrada. Nestas condições, a saída I contém a informação do sinal desmodulado, ao passo que a saída Q é zero, devido ao efeito de quadratura do sinal Q. Fazendo variar a fase do sinal do oscilador de um pequeno ângulo Φ, o sinal de saída do canal I permanece essencialmente imutável; na saída do canal Q aparece um sinal proporcional a $sen\,(\Phi) \cong \Phi$ para $\Phi \ll 1\,rad$. Esta saída do canal Q terá a mesma polaridade que a saída do canal I para um sentido de deslocamento de fase do oscilador local, e a polaridade oposta para o sentido oposto do deslocamento de fase do oscilador local. O sinal dos canais I e Q pode ser escrito na sua forma complexa [10]:

$$S(t) = S_R + iS_I = \frac{1}{2}A_{spins}A_{ref}cos(\phi) + i\left(\frac{1}{2}A_{spins}A_{ref}\,\mathrm{sen}(\phi)\right)$$
$$= \left[\frac{1}{2}A_{spins}A_{ref}\right]e^{i\phi}\,. \quad (3.10)$$

3.4 Magneto



Especificações:

-Homogeneidade (mínima): 0.5 mT num volume d 0.125 cm^3

- Espaçamento dos polos: 1.78 cm
- Diâmetro de cada polo do magneto: 10.1 cm
- Peso total: 15 kg

Fig. 3.22: Esquema de posicionamento dos magnetos e bobina da amostra, e especificações do magneto. Adaptado de [1].

O **magneto permanente** é constituído por dois discos/polos de **NdFeB** que rodeiam a sonda de prova, sendo o responsável por gerar o campo magnético estático, B_0. Este tipo de iman cria um campo magnético muito forte, e tem sido comummente utilizado em diversas áreas de aplicação. No entanto, trata-se de um magneto sensível à temperatura, o que pode prejudicar a sua utilização numa aplicação de espectroscopia, como é o caso de RMN. Para contornar esta situação, o magneto está conectado ao módulo controlador para regular e monitorizar a sua temperatura, usando como sensores de temperatura termístores colocados em contacto térmico com os discos do magneto (descritos na secção sobre o módulo controlador, secção 3.5). Os termistores funcionam como uma resistência sensível à temperatura, cujo valor de resistência varia inversamente com a mesma, sendo o coeficiente de temperatura negativo. A resistência do termistor varia quando ocorrem variações da temperatura ambiente ou do calor gerado internamente pela passagem de corrente. Os termistores são construídos com material semicondutor [2,11]. A figura 3.23 representa o seu símbolo bem como aspeto físico e curva caraterística de funcionamento típicos.

a) b) c)

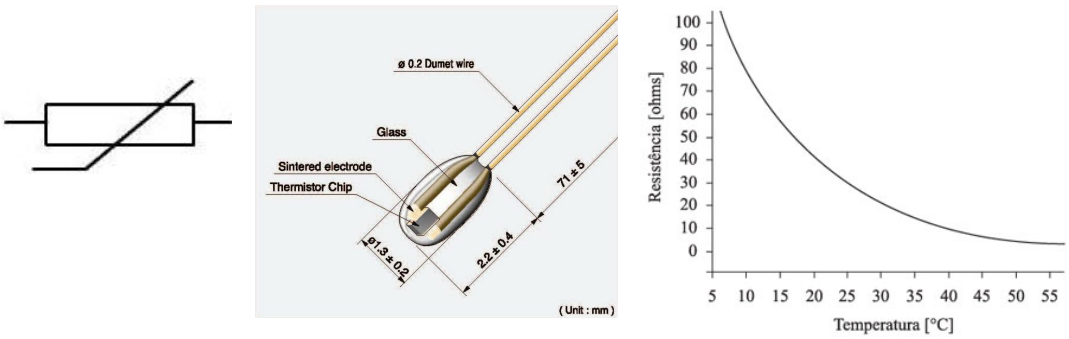


Fig. 3.23: a) Símbolo do termístor; b) Aspeto físico típico de um termístor; c) curva caraterística típica de um termístor Adaptado de [2,11].

A estabilidade do campo B_0 é de $\pm 5\times10^{-4}\,mT$ em $15min$, passados $50\,min$ após o início da atuação do módulo controlador. Tal equivale a uma estabilidade de $\pm\,20Hz$ na frequência de ressonância de núcleos de hidrogénio [1].

A temperatura dos discos de NdFeB é controlada através de elementos termoelétricos que podem elevar ou baixar a temperatura desses dois discos, de modo independente. O efeito termoelétrico consiste na transformação da diferença de temperatura entre dois metais em contacto elétrico entre si numa diferença de potencial (efeito Seebeck) ou a geração de calor pela aplicação de uma diferença de potencial entre os condutores (efeito Peltier). Os "heat sinks" respetivos encontram-se no painel lateral do módulo do magneto. A figura 3.24 representa um esquema básico da operação de um dispositivo termoelétrico. Estes dispositivos são compostos por materiais semicondutores, tendo como principal função a geração de calor por efeito Peltier. Ao circular corrente elétrica pelas junções o calor é transferido de um lado ao outro, onde é depois removido com um dissipador. Ao circular corrente elétrica pelas junções, o calor é gerado num dos condutores, enquanto o outo é arrefecido; o calor gerado pode ser removido com um dissipador [2,11,12]. A inversão do sentido da corrente tem o efeito oposto.

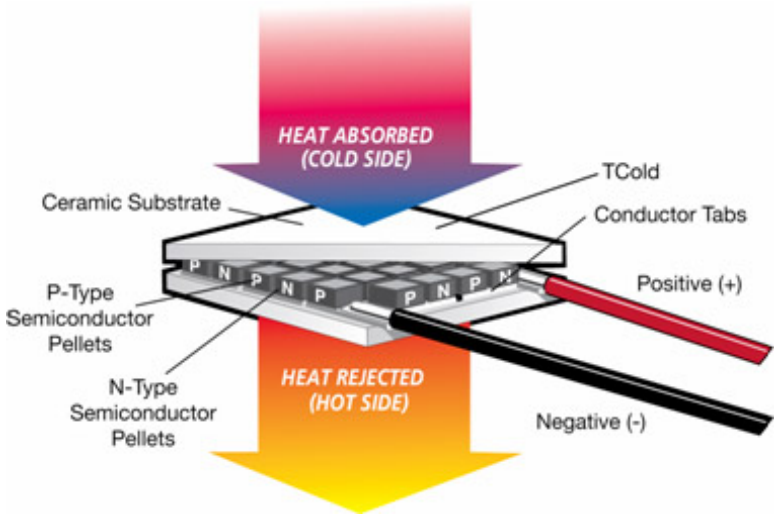


Fig. 3.24: Esquema de um dispositivo termoelétrico (Peltier). Adaptado de [12].

Existem ainda as **bobinas de gradiente,** que também são operadas pelo controlador, para garantir a máxima homogeneidade do campo B_0 (ver, na figura 3.22 ,a representação dos eixos coordenados).

No total, existem quatro conjuntos de bobinas (x, y, z e z^2) que produzem gradientes de campo na respetiva direção; logo, variações espaciais lineares do campo estático, atuando em torno da amostra. As bobinas x, y e z criam gradientes de campo constantes, enquanto z^2 cria um termo de campo quadrático na direção z. Cada sistema de bobinas de gradiente é composto por dois enrolamentos, um de cada lado da sonda de prova. As bobinas foram fabricadas em placas de circuito impresso de eletrónica e, portanto, são extremamente estáveis dimensionalmente. Cada par está conectado a uma fonte de corrente, que é regulada pelos controladores de gradiente do módulo controlador. O ajuste é feito com base num sinal de FID conhecido de uma amostra qualquer líquida, contendo protões com um T_1 conhecido entre $30 - 100ms$, e T_2 superior a $30ms$ (para um tempo de repetição de impulsos de 0.2 a $1s$). A água é a amostra recomendada para realizar este ajuste. A otimização é obtida pela atuação sistemática no conjunto de bobinas de gradiente. Quanto maior a duração temporal da envolvente do sinal de FID, maior é a homogeneidade de campo. É possível monitorizar a corrente que é fornecida a cada bobina através de conexões BNC individuais existentes no painel do controlador. A monitorização é feita pela medição da tensão em resistências de precisão de $2.5\ ohm$ em série com as bobinas de gradientes x e y, e de $1.5\ ohm$, para as bobinas de gradientes z e z^2. Através destas conexões pode ser medido o valor da corrente e, determinando-se a sua estabilidade, pode inclusive identificar-se facilmente problemas que possam ocorrer a nível eletrónico.

Especificações das bobinas de gradiente [1]:

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} = 6.6\ (\mu T \cdot mm^{-1} \cdot A^{-1});$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_z}{\partial y} = 7.1\ (\mu T \cdot mm^{-1} \cdot A^{-1});$$

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} = 20\ (\mu T \cdot mm^{-1} \cdot A^{-1}) \qquad (3.10)$$

Estes valores constam do manual do PS2-B, no entanto são apenas valores de referência teóricos, que podem não corresponder aos reais do equipamento. É importante referir que, mesmo após estes ajustes, podem ser observadas oscilações de campo magnético equivalentes a desvios de frequência de aproximadamente $10Hz$. Estas possíveis oscilações podem ser facilmente detetadas através da comparação da saída da função envolvente (Env Out) com uma das saídas I ou Q do detetor de fase (I Out e Q Out).

RECOMENDAÇÕES BÁSICAS DE UTILIZAÇÃO DO MAGNETO:

- Colocar o magneto num local de temperatura razoavelmente estável;
- Colocar o magneto numa mesa não-ferromagnética;
- Não movimentar o magneto ou sujeitá-lo a um forte embate;
- Não colocar o magneto perto de linhas de potência de CA;
- Não colocar o magneto perto de um transformador de potência – particularmente o transformador à retaguarda direita do *mainframe*;
- Não colocar objetos debaixo do magneto que possam obstruir o fluxo de ar aos controladores termoelétricos;
- Não colocar materiais ferromagnéticos perto do magneto, como chaves de fendas;
- Abrir os interruptores de temperatura sempre que se termine a utilização do magneto, de modo a permitir o ajuste contínuo da temperatura do magneto à temperatura ambiente.

3.5 Controlador

No módulo controlador estão contidos os reguladores de corrente das bobinas de gradiente, e os **controladores de temperatura**. Para monitorizar a temperatura, cada polo do magneto tem acoplado um sensor de temperatura (termistor) cuja resistência varia de um modo previsível e reprodutível com a mesma. Assim, o valor da resistência é medida direta da temperatura de cada polo do íman de NdFeB e, consequentemente, da sua magnetização. A modulação da temperatura de cada polo é feita por um controlador termoelétrico, que atua para arrefecimento ou aquecimento do polo magnético, dependendo do sentido da corrente que passa através dele. A transferência de calor é assegurada por dissipadores, que trocam o fluxo de calor vindo do íman de NdFeB com o ambiente, por convecção e radiação. Não é essencial que ambos os polos tenham a mesma temperatura; é importante, sim, que esta se mantenha constante durante as experiências.
O diagrama de blocos apresentado na figura 3.25 representa o esquema funcional do controlador de temperatura de cada um dos polos do magneto, e o seu princípio de funcionamento.

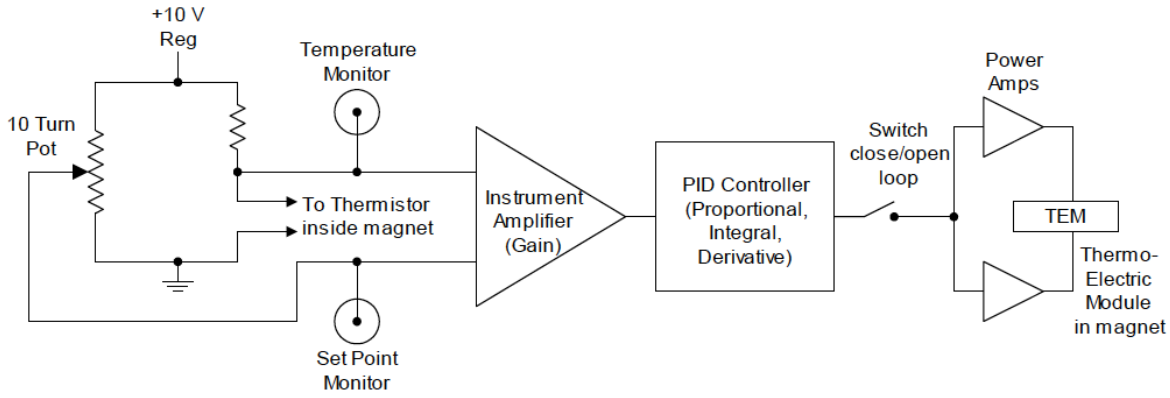


Fig. 3.25: Diagrama de blocos do controlador de temperatura. Adaptado de [1].

O termistor supracitado encontra-se num dos braços da ponte de Wheatstone representada. Para uma melhor análise, observe-se na figura 3.26 uma ponte de Wheatstone, em que R_2 representa o sensor de temperatura.

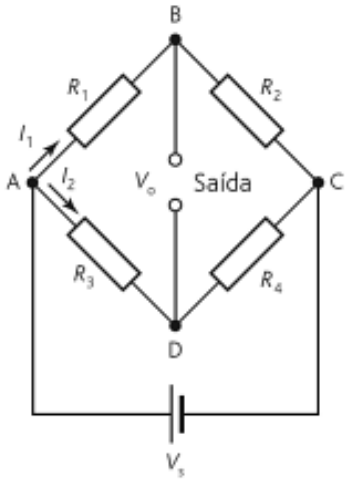


Fig. 3.26: Ponte de Wheatstone. Adaptado de [**11**].

Considerando, que no equilíbrio da ponte não existe tensão entre B e D, $V_D = 0$, tem-se que [2]:

- $V_{AB} = V_{AD}$, pelo que, $I_1 R_1 = I_2 R_3$ (3.11)
- $V_{BC} = V_{DC}$, pelo que, $I_1 R_2 = I_2 R_4$ (3.12)
- $I_2 = I_1$ (3.13)

Resulta:

- $I_2 = I_1 \rightarrow R_1 R_4 = R_2 R_3$. (3.14)

Agora, considerando que ocorre variação numa das resistências, e estando a tensão de alimentação, V_s, conectada entre os pontos A e C, tem-se que [12]:

- $i_D = \ell_s(R_2R_3 - R_1R_4)$ (3.15)

sendo na expressão, ℓ_s, representativo do valor da intensidade de corrente de entrada no circuito. Sendo, $R_s \ll R_1, R_2, R_3, R_4, R_D$ e $R_D \gg R_1, R_2, R_3, R_4$:

- $i_D = \ell_s \frac{R_2R_3 - R_1R_4}{R_D(R_1+R_2)(R_3+R_4)}$. (3.16)

Como $v_{sinal} = R_D i_D$:

- $v_{sinal} = \ell_s \frac{R_2R_3 - R_1R_4}{(R_1+R_2)(R_3+R_4)}$. (3.17)

No caso geral, a máxima sensibilidade é obtida quando $R_1 = R_2$ e $R_3 = R_4$, escolhendo-se geralmente $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_0$, considerando R_0 o valor de resistência à temperatura de referência, T_0, normalmente considerada a $0°C$. Sendo R_2, o termístor, a única resistência dos braços da ponte a variar por variação do valor de temperatura, a tensão de sinal é [2]:

$$v_{sinal} = \frac{\ell_s}{4}\frac{\Delta R_2}{R_0}\frac{1}{1+\frac{\Delta R_2}{R_0}} \; . \qquad (3.18)$$

Sendo $\Delta R_2/R_0 \ll 1$:

$$v_{sinal} = \left(\frac{\ell_s}{4R_0}\right)\Delta R_2 \; . \qquad (3.19)$$

O sinal de saída da ponte (*temperature monitor/tensão de desequilíbrio*) é comparado à tensão de referência ajustada no controlador (*set point monitor*). A diferença entre as tensões é depois amplificada pelo amplificador de instrumentação. Para cada polo, o controlo e fixação de temperatura é realizado por um sistema **PID (*Proportional, Integral, Derivative*),** capaz de calcular o desvio, $e(t)$, entre o valor medido na saída e o valor desejado, tentando diminuí-lo por ajuste do valor da sua entrada (figura 3.27). Tal como o nome indica, atua em tês modos, sendo a equação que descreve a sua ação descrita por [2]:

$$saída\ do\ controlador \; = \; K_{pe} + K_D\frac{de}{dt} + K_I\int edt \; . \qquad (3.20)$$

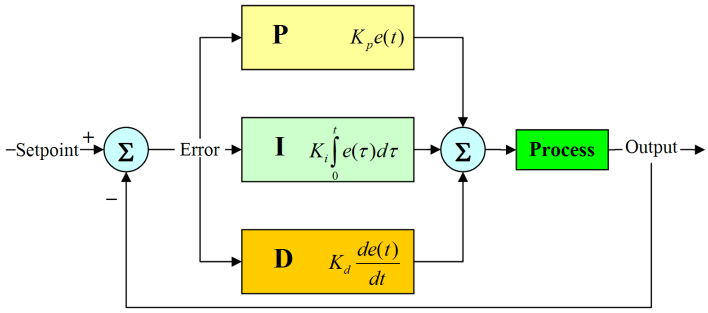


Fig. 3.27: Diagrama de blocos representativo de um sistema PID. Adaptado de [13].

O primeiro termo, K_{pe}, produz uma ação de controle que é **proporcional** ao desvio: quanto maior o desvio, maior o sinal de correção; à medida que o desvio é reduzido, a intensidade de correção é reduzida.

O termo **derivativo**, realiza uma ação de controlo proporcional à taxa à qual o desvio varia: se ocorre uma variação rápida no sinal de desvio, gera um sinal de correção grande; quando a variação é gradual, gera um sinal de correção pequeno. Este modo pode ser encarado como uma forma de correção antecipativa, em que um desvio grande que irá acontecer é "antecipado" e a correção é aplicada antes da sua acumulação. Este modo não é utilizado sozinho, sendo conjugado com o modo proporcional e, frequentemente, também com o controlo **integral**. Este último produz uma ação de controlo proporcional à integral do erro no tempo. Assim, um sinal de desvio constante gera um sinal de correção crescente, ou seja, a correção continuará a aumentar enquanto o sinal de desvio persistir. Simplificadamente, é como se este modo tivesse "memória": vai somando todos os desvios e respondendo às variações que ocorram [2,13].

Na prática, a operação de regulação de temperatura é extremamente simples. Com ambos os interrutores de controlo de temperatura abertos, são rodados os dois botões de controlo de cada polo. Observando os LED's respetivos em simultâneo, verificam-se três estados possíveis: vermelho, verde e preto. Vermelho significa que a tensão selecionada é muito alta; verde, o oposto; preto indica o valor correto de ajuste. Quando os indicadores estiverem a preto basta fechar ambos os interrutores em simultâneo, colocando em operação ambos os sistemas PID e fixando-se a temperatura do magneto ao valor selecionado. Durante as experiências, os interrutores devem estar fechados e, no seu término, abertos para que a temperatura/magnetização dos imãs se ajuste continuamente à temperatura ambiente variável, evitando correções erróneas em futuras experiências.

Dada a lenta resposta térmica do magneto (no total de todos os seus componentes), só é obtida uma estabilidade de campo ótima após $45\,min$ do fecho dos interruptores de ciclo PID (o que se traduz, em unidades de frequência para ressonância de protões, numa estabilidade de cerca de $\pm 20Hz$). O controlador pode operar por um tempo indefinido, tão longo quanto a temperatura ambiente se mantenha a $\pm\ 1°C$.

3.6 Sonda de Prova

A figura 3.28 apresenta uma vista do interior do magneto, evidenciando a sonda de prova sem revestimento de proteção, bem como o circuito eléctrico da mesma. Este módulo é composto pela sonda de prova e dois blocos de condensadores.

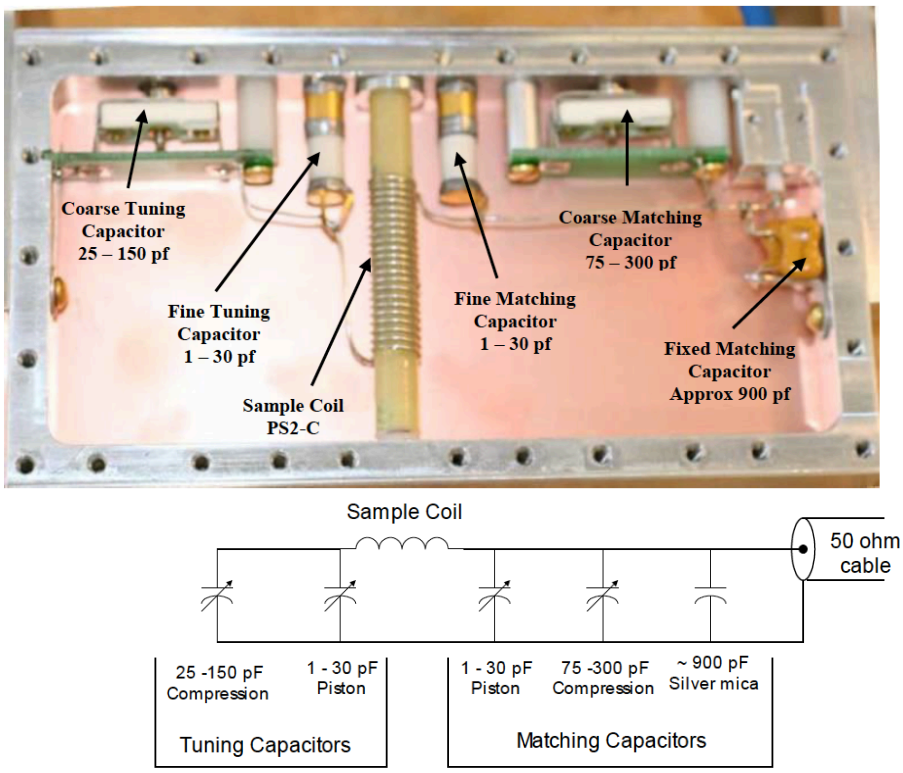


Fig. 3.28: Superior: Vista da face anterior do interior do magneto permanente. Inferior: Diagrama do circuito da sonda de prova. Adaptado de [1].

Quando a sonda opera em modo pulsado, o sinal de radiofrequência aplicado é intenso e de curta duração. Tal implica, em termos práticos, operação numa grande gama de frequências em f_0 tanto maior quanto mais curta for a duração do impulso envolvente do sinal de RF, pela expressão $\Delta\nu \sim \frac{1}{\tau}$, sendo τ o valor de duração do impulso. No que respeita ao campo magnético $\vec{B}_1(t)$, este terá diferente valor de acordo com a gama de valores de frequência. Matematicamente, e para um impulso retangular, sendo ν_0 a frequência aplicada, podemos relacionar estes parâmetros, (B_1, ν_0 e τ) pela seguinte expressão [14]:

$$B_1(\nu) = \frac{sen\,[\,\pi(\nu - \nu_0)\tau]}{\pi(\nu - \nu_0)\tau}. \qquad (3.21)$$

Sendo que esta se anula para $|\nu - \nu_0| = 1/\tau$, como ilustrado na figura 3.29.

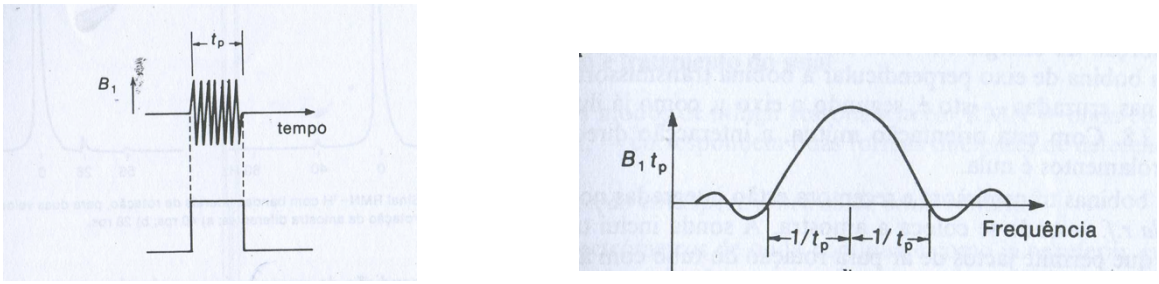


Fig. 3.29: Esquerda: Impulso de radiofrequência retangular de elevada frequência e curta duração. Direita: Distribuição de frequências correspondentes a um impulso de frequência ν_0 e duração $\tau = t_p$. Adaptado de [14].

Deste modo, um curto impulso equivale à irradiação da amostra com uma vasta gama de frequências, o que permite atingir simultaneamente a condição de ressonância para todos os núcleos de uma amostra, mesmo que só sejam utilizadas as frequências centrais em que B_1 é praticamente independente de ν. Conforme a duração τ do impulso e a intensidade de B_1, ocorre maior ou menor desvio da magnetização $\vec{M}$ em relação ao eixo z.

Eletronicamente, como observado no diagrama apresentado, a sonda contém conjuntos de condensadores, *tuning* e *matching*, e a sonda de prova. Para existir uma transmissão correta de potência de RF entre a sonda e o exterior, é necessário que seja assegurado o mesmo valor de impedância caraterística, 50Ω. Caso tal não ocorra, ocorrem reflexões prejudiciais ao funcionamento do equipamento. Esta é a função primária dos condensadores de *matching*: fazer coincidir a impedância do sistema da sonda de prova com a do circuito externo. Se a impedância da sonda não estiver correspondente, não há potência suficiente na sonda, o que significa que o campo B_1 não é suficientemente intenso para gerar a magnetização necessária na amostra; o sinal fraco captado pela sonda irá aparecer ainda mais fraco do que deveria ser. Os condensadores de *tuning* são os responsáveis pelo ajuste da sonda de prova em ressonância, sendo este o valor de frequência de máxima potência [1]. Este valor é determinado pela combinação da capacitância (C) dos condensadores e indutância (L) da bobina da sonda de prova, sendo a reatância (X) total resultante de ambas. A ressonância elétrica só existe quando a frequência de corrente aplicada é capaz de anular a reatância, caso os componentes (bobina e condensador) estejam em série; ou a tornar infinita, caso estes se encontrem em paralelo. Quando a reatância é nula, a impedância do circuito passa a ser puramente resistiva obtendo-se uma corrente eficaz maior, uma vez que toda a corrente do circuito estará em fase com a tensão (não haverá corrente em quadratura). As expressões para um circuito em série que traduzem esta condição são [11]:

Impedância total: $Z = j \cdot L\omega_0 - j\frac{1}{\omega_0 C} = jX$, onde j representa a unidade imaginária (i), ω a frequência angular e X a reatância total, havendo um valor de ω_0 para o qual se X anula:

Frequência de Ressonância: $\nu_0 = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L \cdot C}}$.

Resumidamente, os circuitos na sonda são essencialmente filtros cujas propriedades são determinadas pelos valores de capacitância dos condensadores e indutância da sonda de prova. Ambos os valores de capacitância dos condensadores de *matching* e de *tuning* são ajustáveis, de modo a otimizar o funcionamento da sonda de prova. Uma variação dos condensadores de *tuning* irá deslocar a banda do filtro de modo a ajustar a sonda em frequência. Por variação dos condensadores de *matching,* ocorre alteração da eficiência da sonda. Ambos os tipos de condensadores devem ser operados iterativamente para otimizar a sonda de RMN.

3.7 Sonda de Captação

Esta sonda é essencial na calibração da sonda de prova, ou mesmo dizer, da bobina de RF da amostra. A calibração é feita com a sonda de captação introduzida no volume de inserção da amostra, sendo os terminais conectados a um osciloscópio. O impulso de RF a aplicar à bobina de excitação da amostra deve respeitar a frequência de precessão de Larmor para protões, de $21.5MHz$, frequência de calibração do equipamento. Aquando do impulso de excitação aplicado à sonda de prova, na sonda de captação é induzida uma força eletromotriz que gera uma tensão na terminação de $50\,Ohm$. Esta tensão pode ser facilmente observada num osciloscópio e, se necessário, otimizada através da manipulação dos condensadores de ajuste da impedância da sonda de prova (com a ferramenta apropriada, que acompanha o equipamento). O procedimento de ajuste da sonda é descrito no capítulo seguinte. A figura 3.30 mostra a sonda de captação e respetivo sinal obtido em osciloscópio a $21.5MHz$.

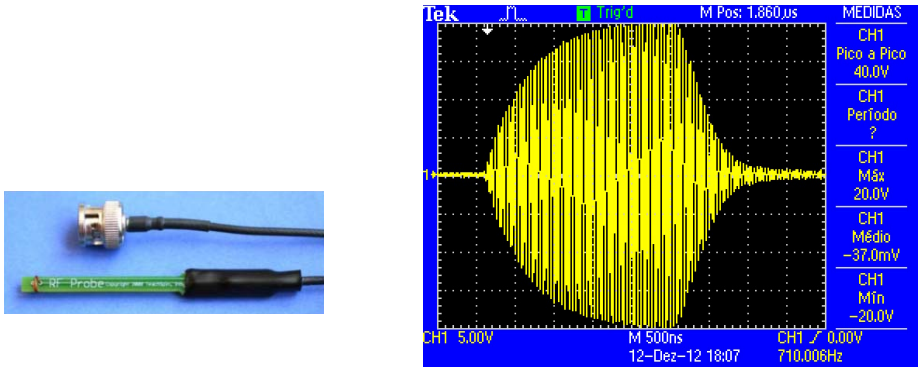


Fig. 3.30: Esquerda: Sonda de Captação. Direita: Sinal da sonda de captação durante um impulso de RF. Adaptado de [1].

Com este capítulo pretendeu-se dar a conhecer o PS2-B, sendo descritas, de forma extensa, todas as partes eletrónicas envolvidas no seu funcionamento em modo pulsado. No caso particular do PS2-B, é de todo importante esta descrição uma vez que se trata de um sistema com a mesma bobina para transmissão e receção de impulsos de radiofrequência. Conhecidos todos os parâmetros ajustáveis e sua implicação na aquisição de sinal, é garantida uma correta utilização do equipamento. Os capítulos seguintes respeitam à parte experimental desta dissertação. Primeiramente serão abordados aspetos inerentes ao PS2-B e técnicas de aquisição utilizadas, sendo posteriormente apresentados os resultados obtidos para as diferentes amostras analisadas.

Referências Bibliográficas

1. TeachSpin Support Staff. Pulsed/CW NMR Spectrometer PS2-A/B/C INSTRUCTOR'S MANUAL. TeachSpin Inc.
2. William Bolton. Mecatrônica: Uma abordagem multidisciplinar. 4º Edição. Pearson Education Limited. 2008. ISBN: 9780132-407632
3. Jimmie J. Cathey. Teoria e problemas de dispositivos e circuitos electrónicos. 2º edição Porto Alegre. Bookman. 2003. ISBN: 8536302526
4. K. F. Sander. G. A. L. Reed. Transmission and propagation of eletromagnetic waves. Cambridge University Press. 1978
5. V.A.Bakshi,A.V.Bakshi. Transmission Lines And Waveguide. Technical Publications Pvt Ltd. 2010
6. S. Ramo, I.R.Whinney, Fiels and waves in communication electronics, J. Wihy 1965
7. Annapurna Das, Sisir K Das. Microwave Engineering. 2º Edição. McGraw-Hill. 2009. ISBN: 0-07-066738-9
8. Alessandro Nicoli de Mattos. Telemetria e conceitos relacionados. Creative Commons. 2004
9. Albert Malvino e David J. Bates. Eletrônica. McGraw-Hill Companies, Inc. 2007. ISBN: 0-07-297-527-x
10. Simon Haykin. Sistemas de comunicação. Bookman. 5º Edição. 2010
11. Floyd, T.L. Principles of Electric Circuits, 6thEd. Prentice Hall. 2000. ISBN 0-13-095997-9.927p.
12. Daniel D. Pollock. Thermoelectricity: Theory, Thermometry, Tool. Ann Arbor, MI. Janeiro 1985. ISBN: 0-8031-0409-x
13. V.J. VanDoren. Tuning Fundamentals: Basics of Proportional-Integral-Derivative Control. Control Engineering. March. 1998.
14. Vitor M. S. Gil, Carlos F. G. C. Geraldes. Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos, Métodos e Aplicações. Fundação Calouste Gulbenkian. 2ª Edição. 2002

Capítulo 4

Técnicas Experimentais

Introdução

Para garantir o bom manuseamento e desempenho do equipamento, para além das instruções fornecidas pelo fornecedor, foram estudados diferentes fatores condicionantes. Quando conhecido o equipamento, realizaram-se diferentes experiências: determinação dos tempos de relaxação; análise espectral através da aplicação da transformada de Fourier em osciloscópio digital; e determinação do coeficiente de difusão. De todas as técnicas desenvolvidas, apenas foi obtido um resultado insatisfatório quanto à determinação do coeficiente de difusão. Este capítulo é acompanhado de um anexo, Anexo II, onde se encontram em detalhe algumas especificações do equipamento, acompanhadas de figuras ilustrativas, e resultados que fundamentam os dados descritos.

4.1 Iniciação do Equipamento
4.2 Configuração do Espectrómetro à Frequência de Larmor (ressonância)
4.3 Fontes de erro na aquisição de sinal
4.4 Efeito da variação do tempo de repetição (TR)
4.5 Medição dos tempos de relaxação
4.6 Transformada de Fourier das saídas I e Q
4.7 Coeficiente de difusão

4.1 Iniciação do Equipamento

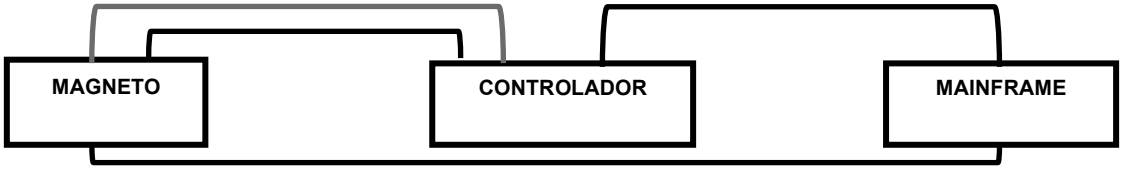


Fig. 4.1: Esquema representativo da conexão entre as três unidades do espectrómetro.

As três unidades fundamentais do espectrómetro (Magneto, Controlador e "Mainframe") são alimentadas pela mesma fonte (+5V, ± 15V), instalada no "mainframe", sendo a conexão destas unidades criteriosa (figura 4.1) [1]. As recomendações específicas de funcionamento do equipamento devem ser respeitadas, dada a elevada sensibilidade do magneto às variações de temperatura, de forma a garantir um campo magnético estável durante as experiências. Antes de iniciar uma qualquer experiência é necessário configurar os parâmetros do equipamento de acordo com o objetivo do estudo. No "mainframe" existem três mostradores digitais com diferentes tipos de parâmetros ajustáveis para os seguintes módulos: sintetizador, programador de impulsos e Lock-In/Sweep (como já referido, utilizado apenas em modo contínuo). Ao ligar o equipamento, em cada "display" e para cada parâmetro vão aparecer valores de base, variando cada parâmetro segundo o intervalo de valores apresentado na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Intervalo de valores de cada parâmetro ajustável em cada módulo do "mainframe". Adaptado de [1].

Sintetizador:	**Programador Impulsos:**	**Lock-In/ Sweep:**
F Frequency: 1- 30 MHz	A_len: 0.02 – 20.02 μs	G gain: 80 - 2560V/V_{rms}
P Refer Phase: -180 - +180º	B_len: 0.02 – 20.02 μs	Ref Phase: -180º
A CW PWR: -10 - -65dBm	τ tau: 0.0001 – 9.999 s	T Time constant: 0.5 - 10s
S Sweep: 0, 1, 2, 5, 10, 20 kHz/V	N Num_B: 0 - 100	M Mod amp: off ou 0.03125 – 4mA
	P period: 0.2 ms- 100 s	H Fld off: 0.06 - 5G
		S Swp Md: off/Auto/Trig/Ext.TMan/RS
		A Swp Amp: 0.039 – 5.0000G
		D Swp Dur: 10, 20, 50, 100, 200 e 500s

A observação de um sinal de FID ou de eco de spins requer a preparação e posicionamento de uma amostra e a ligação do *mainframe* a um instrumento de medida, tendo sido utilizado neste trabalho um osciloscópio digital. O osciloscópio deve estar conectado à saída *Env Out* do módulo transmissor/recetor, de modo a exibir a função envolvente do sinal de FID ou de eco de spins. Qualquer uma das saídas I ou Q do mesmo módulo, ou mesmo a saída RF Out, pode ser simultaneamente visualizada.

4.2 Configuração do Espectrómetro à Frequência de Larmor (ressonância)

Para que o sistema opere corretamente, é necessário primeiro ajustar a sonda de prova à frequência de Larmor para protões no campo magnético estático e, em seguida, ajustar o circuito ressonante da sonda de prova à frequência de oscilação transmitida pelo impulso de radiofrequência, condição de ressonância $\omega_{rf} = \omega_0$. O primeiro ajuste, à **frequência de Larmor**, é realizado usando a "sonda de captação" ("pickup probe"), e o segundo ajuste com base numa amostra líquida conhecida, rica em protões, com um T_1 conhecido entre $30 - 100ms$, e T_2 superior a $30ms$, para um tempo de repetição de impulsos de 0.2 a $1s$ (como por exemplo água destilada) [1]. Ambas, a sonda de captação e a amostra rica em protões, são inseridas no interior da sonda de prova, colocada entre os magnetos, para que se possa medir a RF aplicada durante o impulso. Tanto o posicionamento da sonda de captação como o de uma amostra deve ser rigoroso, de modo a centrar a bobina existente na sonda de captação ou a amostra, para que todos os spins experimentem a mesma magnitude de campo magnético. A leitura do sinal é efetuada através de um osciloscópio (que deve ter uma largura de banda superior a $30MHz$). Os parâmetros do sinal de radiofrequência a transmitir são estabelecidos no módulo sintetizador e programador de impulsos. O equipamento vem ajustado de fábrica para a frequência de ressonância de protões, fixada em $21.5MHz$, devendo ser esta a frequência a ser programada no sintetizador para o ajuste para protões. No caso de se pretender analisar núcleos de flúor, a frequência deve ser fixada em $20.022MHz$. Notar que o ajuste para núcleos de flúor requer sempre um primeiro ajuste para protões, uma vez que é importante utilizar uma amostra rica em protões para o ajuste dos gradientes de campo, de forma a garantir a máxima homogeneidade do campo magnético [2].
Se a sonda estiver corretamente sintonizada/centrada, a tensão máxima do sinal será de $40\ volt\ pico - a\ pico$, com uma duração aproximada de 3 μs, como ilustrado na figura 4.2. Caso necessário, pode-se ajustar o sinal através dos dois condensadores de sintonização [1].

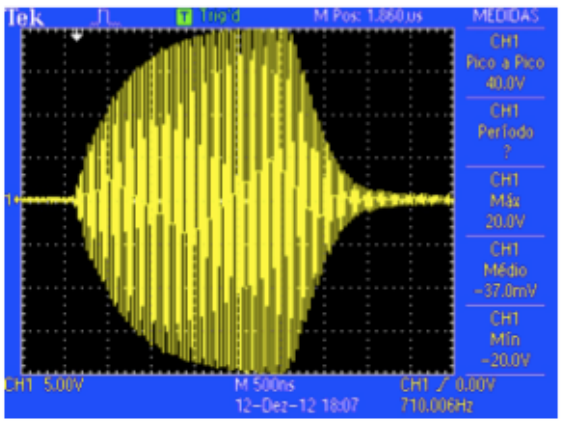


Fig. 4.2: Sinal do impulso de RF sobre a sonda de prova observado em osciloscópio.

Para que o equipamento opere em **condição de ressonância** é necessário que a frequência de excitação programada pelo operador, ω_{rf}, coincida com a frequência de precessão dos spins da amostra, ω_0. Este ajuste é feito por dois processos dependentes. Primeiramente é necessário identificar a frequência ideal de aquisição de sinal para a amostra utilizada. Em seguida, é necessário estudar a influência da frequência de aquisição selecionada na obtenção de um impulso π. O ajuste ao impulso π vai levar à variação da frequência de aquisição, sendo esta a relação de dependência entre estes dois processos, até que esteja garantida a condição de ressonância.

Para protões e para o campo utilizado, $0.50 \pm 0.02\,T$, a frequência de Larmor estará compreendida entre 20.44 a $22.14\,MHz$. Para núcleos de flúor, o intervalo de frequências será de 19.22 a $20.82\,MHz$. Este ajuste é minucioso e requer a leitura simultânea de um sinal de FID e da saída I ou Q, sinais de saída do desmodulador, ou detetor de fase em quadratura. Em ressonância, estes sinais, I ou Q, não devem apresentar batimentos. A descrição deste método de deteção encontra-se no capítulo 3 (secção 3.2). Este método funciona como um discriminador de frequências, apresentando o sinal resultante uma frequência de valor $\omega_{rf} - \omega_0$, designada por frequência de batimento ou frequência de desmodulação. O comportamento do sinal Q é igual ao do sinal I, existindo entre estes apenas um desfasamento de fase de 90º [3,4]. À medida que se faz variar a frequência, o número de batimentos destes sinais aumenta e diminui ciclicamente. Existe apenas uma frequência para a qual, simultaneamente, o sinal I ou Q não apresenta batimentos e a envolvente apresenta amplitude máxima, sendo esta a frequência ideal de aquisição (ver figura 4.3). Notar que este valor não é fixo: a cada utilização do equipamento verificou-se que, mantendo a frequência, o sinal I ou Q passava a apresentar batimentos. Tal justifica-se pela elevada sensibilidade em temperatura do magneto, que faz oscilar este valor. Assim, de modo a assegurar a condição de ressonância, antes de qualquer procedimento deve ser encontrado o valor de frequência ideal de aquisição para cada amostra a utilizar.

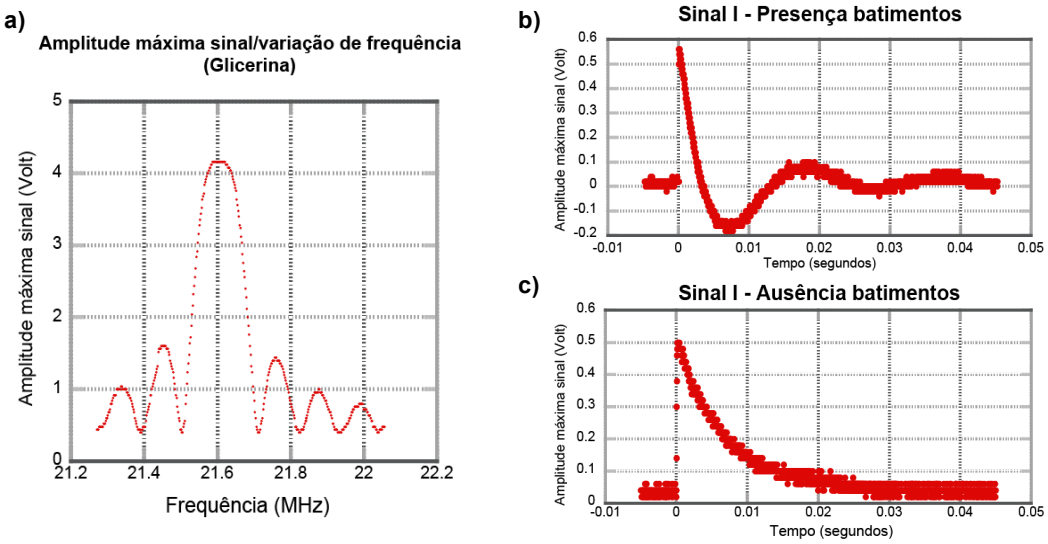


Fig. 4.3: a) Estudo da amplitude máxima do sinal de FID por variação da frequência (Glicerina); b) Sinal de saída I do sistema detetor de fase com batimentos; c) Sinal de saída I do sistema detetor de fase sem batimentos.

O ajuste com base na leitura de um impulso π é feito à frequência previamente determinada. A identificação do tipo de impulso aplicado, e consequente ângulo de rotação α da magnetização, é possível com base na leitura de um sinal de FID, por variação da duração do impulso, mantendo constantes os restantes parâmetros de aquisição. À medida que se aumenta a duração do impulso, verifica-se que o valor máximo da amplitude de sinal aumenta e seguidamente diminui, apresentando ciclicamente este comportamento. Tal comportamento justifica-se uma vez que o sinal é gerado apenas pela magnetização no plano transversal xy. Sempre que a duração do impulso permita que a magnetização atinja este plano, a amplitude do sinal será máxima, sendo $\alpha = \pi/2,\ 3\pi/4, \ldots$; sempre que a magnetização se desloque para o eixo longitudinal z, o sinal tenderá para zero, representativo de $\alpha = 0, \pi, 2\pi \ldots$. Na prática, é sempre observado um sinal de pequena amplitude sempre que a frequência do circuito ressonante da sonda de prova não esteja sintonizada à frequência do impulso gerada no sintetizador. Este efeito pode ser, no entanto, minimizado. Uma vez ajustada a duração do impulso ao melhor impulso π, por manipulação simultânea do condensador de ajuste fino e do tempo de duração do impulso, é possível diminuir a amplitude e a duração do sinal observado, garantindo assim a presença de um impulso π perfeito $[1-4]$.

Este processo é moroso e de difícil execução, sendo necessário, por vezes, repetir todo o processo de ajuste. Quando este processo é ineficaz, é recomendado outro procedimento, de forma a eliminar uma qualquer configuração prévia incorreta que seja a fonte de erro. Nesta configuração, estando o espectrómetro ajustado à frequência ideal de aquisição, é gerado um sinal de curta duração $1\mu s$ $(rotação \pm 2\,\pi/9)$, respeitando um tempo de repetição entre impulsos de pelo menos três vezes o tempo de relaxação longitudinal. O procedimento alternativo consiste

num novo ajuste através do condensador de ajuste fino para maximização do sinal de curta duração. O aumento em amplitude do sinal é significativo de uma correta configuração da bobina da amostra. Obtido o sinal de máxima amplitude, é realizado o primeiro processo descrito para ajuste ao impulso π [1]. Estes procedimentos são essenciais para a configuração do circuito ressonante em série da sonda de prova, à frequência do sintetizador. Quando perfeita, é garantido que os spins apenas experimentam uma frequência durante o impulso. A presença de duas frequências não é observável com a aplicação de um impulso $\pi/2$, sendo assim este ajuste essencial antes da observação de um qualquer sinal.

Notar que, ao manipular o condensador de ajuste, é variada a amplitude do campo magnético de radiofrequência durante o impulso, a frequência "ring-down" do impulso de radiofrequência e a amplitude do sinal de FID por alteração do ganho efetivo do recetor. Por esta razão, é obrigatório sempre verificar/retificar a frequência de aquisição [1,3]. A configuração total está completa quando não se observar nenhum sinal (ou se observe um sinal de muito pequena amplitude inerente ao ruído eletrónico do equipamento) e a duração do impulso π for aproximadamente duas vezes a duração do impulso $\pi/2$. A figura 4.4 ilustra a aquisição de dois sinais π, antes e após correta configuração (sinais a) e b)).

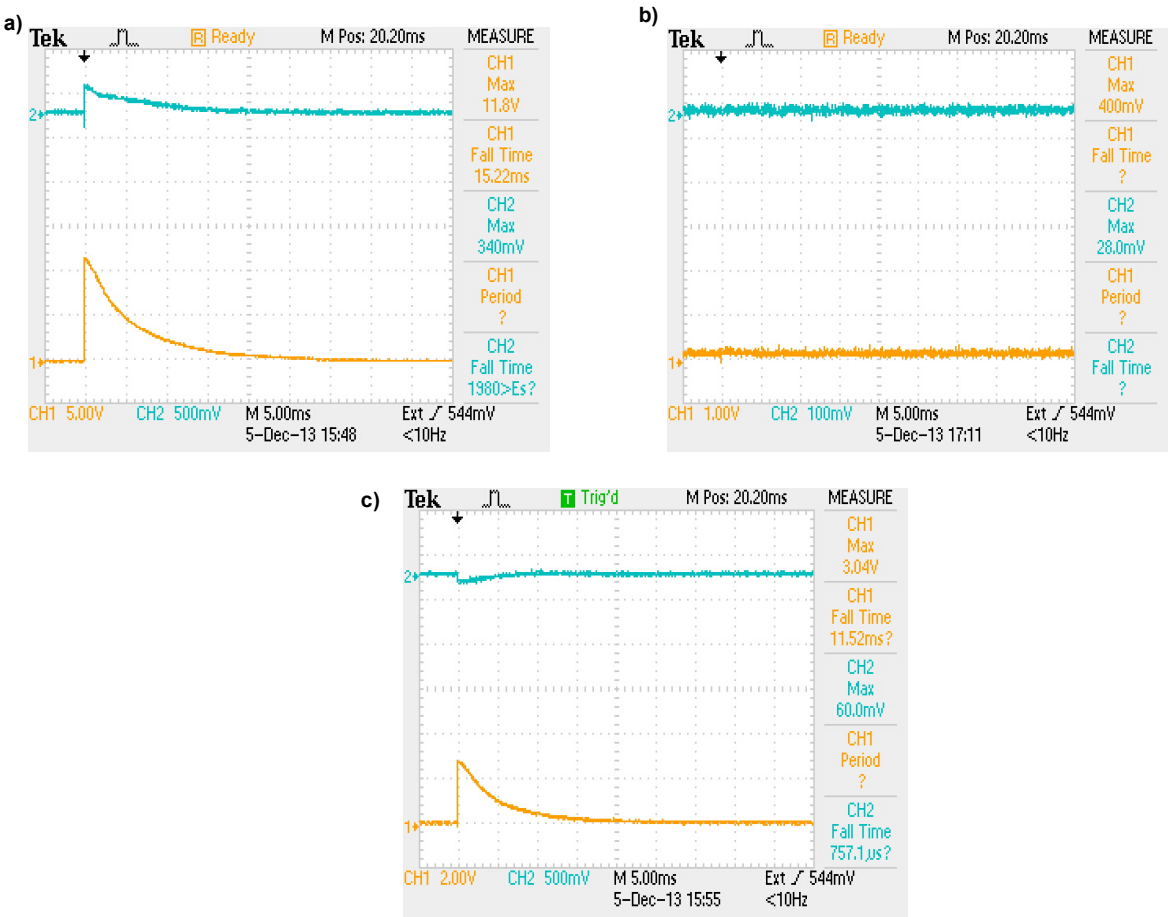


Fig. 4.4: Sinal de um impulso π (a azul está identificado o sinal I de saída do sistema detetor de fase; a amarelo está identificado o sinal de saída da função envolvente): a) antes do ajuste; b) após o ajuste; e c) erro de ajuste, sinal I invertido.

Na figura 4.4, a imagem c) permite observar uma inversão do sinal I. Tal significa que, aquando do ajuste, o tempo de duração de impulso aplicado foi maior que o tempo necessário para um impulso π. Este dado serve para nos relembrar que é extremamente importante a interpretação dos sinais obtidos para garantir uma perfeita configuração do espetrómetro. Dada a sua sensibilidade, a cada variação mínima quer do condensador de ajuste, quer do tempo de duração do impulso, ou da frequência, é grande o efeito sobre o sinal do sistema detetor de fase, sinal I ou Q.

4.3 Fontes de erro na aquisição de sinal

Para uma correta aquisição e posterior reprodutibilidade de resultados, foram estudados diferentes fatores condicionantes à aquisição de sinal, quer respeitantes à preparação da amostra, quer inerentes ao PS2-B. Esta análise teve sempre por base a leitura de um sinal de FID, tendo sido utilizada como amostra água destilada.

Volume e posicionamento da amostra

Considerando os parâmetros de aquisição em anexo, numa primeira fase foi feita a leitura de sinal com variação do volume da amostra, sendo o volume controlado por milímetros de preenchimento em altura do tubo da amostra, e respeitando a centragem da amostra à altura de $39mm$. Para volumes iguais ao fundo côncavo do tubo, que se considera como uma semi-esfera com um raio de aproximadamente $2mm$, o sinal é muito pequeno, tendo-se ignorado a sua contribuição nas medidas seguintes. À medida que o volume da amostra aumenta, consequentemente aumenta a amplitude máxima do sinal, sendo sempre constante o tempo de decaimento. Tal justifica-se pelo aumento inerente do número de spins que contribuem para o sinal. Para volumes superiores a $5mm$, denota-se perda da amplitude máxima do sinal e distorção da "cauda" do sinal por efeitos de não-homogeneidade do campo. Tal deve-se à contribuição para o sinal de spins mais afastados do centro do campo magnético, centro geométrico dos magnetes. Spins sujeitos a uma intensidade de campo menor vão precessar a menor frequência, sendo o efeito de perda de amplitude e distorção de sinal observável [5]. Pelos resultados obtidos, o volume ideal de aquisição deve respeitar uma altura de $5\ mm$. Em seguida, usando uma amostra com $5mm$ de altura de preenchimento do tubo, foi estudado o efeito da variação da altura de posicionamento da

amostra na bobina tendo sido adquirido sinal considerando os mesmos parâmetros de aquisição. A variação da altura de posicionamento da amostra foi contabilizada a partir do centro da amostra. Verifica-se que, para alturas inferiores e superiores a $39\,mm$, existe perda da amplitude máxima de sinal e diminuição do tempo de decaimento. Para maior afastamento do centro da sonda de prova, resultam sinais de menor amplitude devido à menor excitação dos spins, por afastamento da zona central dos magnetes onde o campo magnético é mais intenso. Ambos os resultados obtidos vão de encontro ao sugerido pelo fornecedor do equipamento.

Gradientes de campo

Para este estudo fez-se a leitura do sinal de FID com e sem a aplicação dos gradientes de campo $\mathrm{x, y, z, e\ z^2}$.

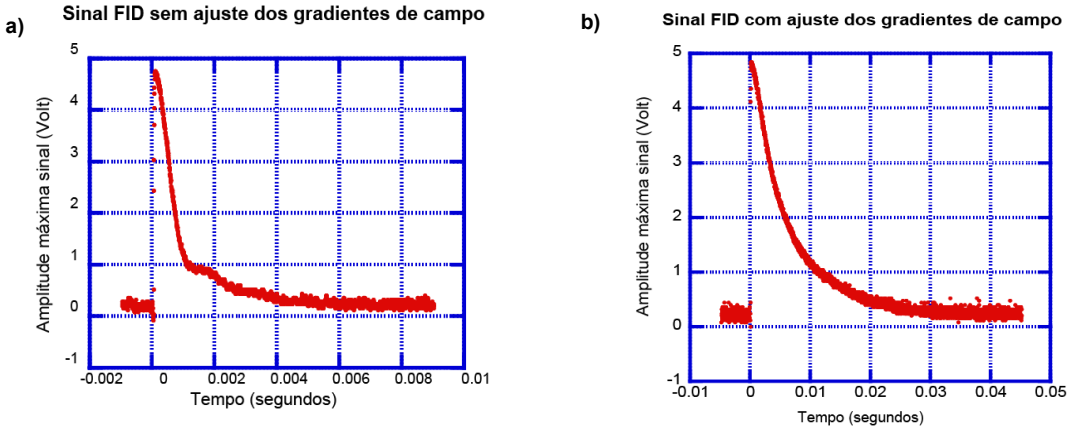


Fig. 4.5: Sinal de FID, água destilada: a) sem ajuste de campos de gradiente (todos os gradientes a zero); b) com ajuste de campos de gradiente ($X\colon +0.6; Y\colon +2.68; Z\colon +0.8; Z^2\colon -2.2$)).

A figura 4.5 ilustra os sinais obtidos segundo os mesmos parâmetros de aquisição, com e sem a aplicação e ajuste dos gradientes de campo $(X\colon +0.6; Y\colon +2.68; Z\colon +0.8; Z^2\colon -2.2)$. O valor adequado para cada bobina foi determinado pela observação do seu efeito sobre o sinal de FID: quanto maior a duração do sinal, maior a homogeneidade de campo [2]. Quando aplicados os gradientes, e uma vez devidamente ajustados, verifica-se um grande aumento do tempo de decaimento do sinal (de $6ms$ para $40ms$), assim como uma melhor definição da curva obtida. Assim, a diferença observada entre os sinais é justificada pela dependência do sinal de RMN da homogeneidade do campo. Regulando as bobinas de gradiente, não só aumentamos a homogeneidade do campo como a sua magnitude: para o exemplo exposto, o valor da amplitude máxima de sinal observada variou de $4.76\ volt$ para $4.84\ volt$.

Face ao descrito, a cada utilização do equipamento as correntes nas bobinas de gradiente devem ser ajustadas, utilizando idealmente uma amostra rica em protões, como é o caso da água. Este fato é importante, uma vez que operando a máxima homogeneidade de campo, o valor da constante de decaimento T_2^* se aproxima do valor T_2. No entanto, o magneto em uso possui apenas homogeneidade suficiente para gerar tempos de decaimento de $0.3 \text{ a } 5ms$ [1]. Como a água apresenta um valor de $T_2 \approx 2200\, ms$, a determinação correta de T_2 deve ser efetuada através de uma sequência de eco de spins.

Estabilidade do campo magnético

O correto funcionamento do espectrómetro depende, essencialmente, da estabilidade do campo magnético estático, B_0. Antes de se utilizar o equipamento, este deve ser deixado ligado durante um longo período de tempo, para que todos os seus elementos elétricos e magnéticos estabilizem, e aguardado sempre um período de $45min$ após o fecho dos controladores de temperatura. Os efeitos observados na aquisição de sinal foram idênticos aos descritos anteriormente, dada a dependência do sinal na homogeneidade do campo. Quanto maior o tempo de estabilização do equipamento após iniciação, melhor homogeneização do campo será obtida.

Efeito de temperatura

Como referido no Capítulo 2 (secção 2.1.1), o valor de magnetização total de um sistema de spins é dependente da temperatura do sistema de spins. O mesmo é dizer que a distribuição de spins entre estados energéticos é variável com a temperatura, repercutindo-se assim o efeito da variação de temperatura no sinal de RMN obtido. De modo a estudar o efeito da temperatura sobre o sistema de spins, foi feita a leitura da temperatura das amostras, dentro e fora do magneto. Esta medição foi feita através de um termopar ferro/constantan, previamente calibrado. Verificou-se a existência de uma diferença não superior a $1°C$ em cada amostra, entre a medição efetuada no exterior e a medição efetuada na amostra colocada no interior do magneto. Dada esta variação, considerou-se que o efeito de aquecimento da amostra no interior do magneto não é relevante para as experiências posteriormente desenvolvidas.

4.4 Efeito da variação do tempo de repetição (TR)

Novamente com base no sinal de FID da água destilada, foi feito o estudo da influência do tempo de repetição na aquisição de sinal, mantendo os restantes parâmetros de aquisição constantes. Verifica-se que a amplitude do sinal aumenta com o aumento do tempo de repetição de impulsos até um valor máximo, como se mostra na figura 4.6 à esquerda. Tal justifica-se, uma vez que o tempo entre impulsos deve ser suficientemente grande para permitir uma recuperação suficiente da magnetização antes da aplicação de novo impulso. Na figura 4.6 à direita encontra-se o diagrama correspondente à aquisição de múltiplos sinais de FID com representação gráfica da evolução temporal da magnetização longitudinal e transversal após cada impulso, e representação do sinal de RMN induzido na bobina da amostra. Para a água destilada, foi atingido o valor máximo de amplitude com um tempo de repetição de $8s$. Uma vez atingido este valor, um aumento do tempo de repetição não altera a amplitude do sinal. No caso de um estudo de uma série de impulsos, o tempo total da série de impulsos deve ser menor que o tempo de repetição da mesma. De uma forma pouco precisa, este estudo permite-nos estimar o valor de T_1, tempo de relaxação longitudinal da magnetização, sendo o sinal obtido dado pela expressão [1,4,6]:

$$M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (4.1)$$

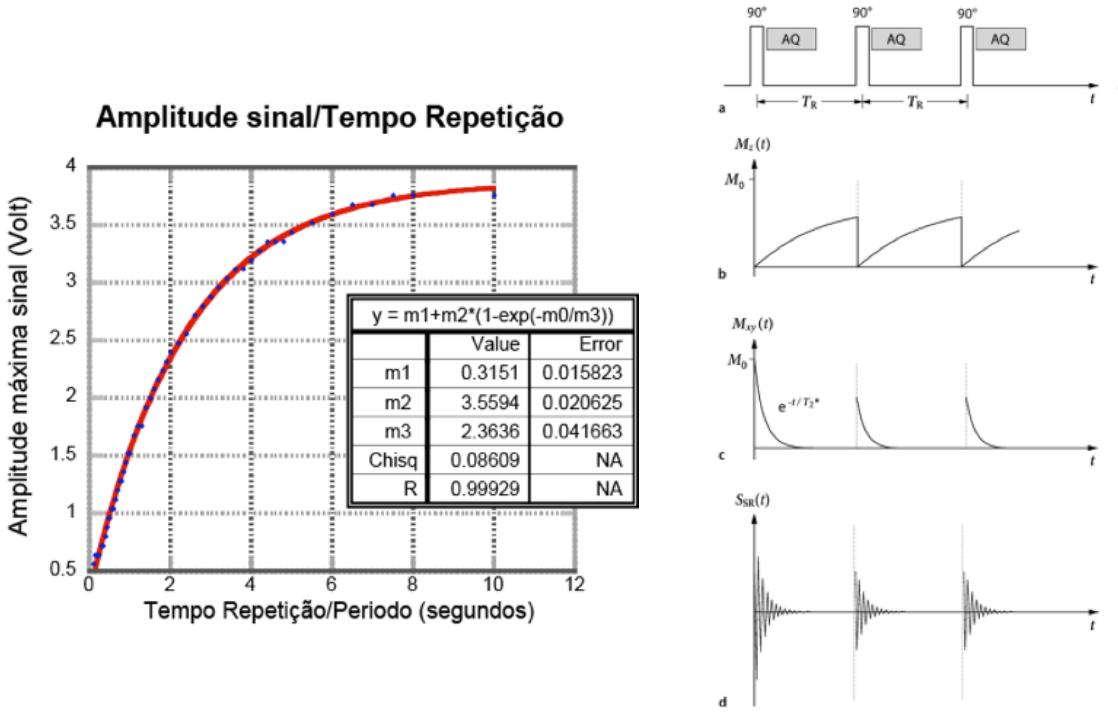


Fig. 4.6: Esquerda: Gráfico da variação da amplitude de sinal de FID por aumento do período, tempo de repetição entre impulsos (TR) para a água destilada. A curva a vermelho foi obtida através do melhor ajuste da equação $M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1})$ aos resultados experimentais; Direita: a) diagrama para repetição de múltiplas aquisições de sinal de FID para um tempo de repetição fixo, TR; b) evolução temporal da magnetização longitudinal; c) evolução temporal da magnetização transversal; d) sinal de RMN induzido na bobina da amostra. Adaptado de [7].

4.5 Medição dos tempos de relaxação

Os métodos utilizados para a medição dos tempos de relaxação foram descritos no capítulo 2 (secção 2.6). Nesta subsecção apenas abordaremos como foram extraídos os valores, sendo que todas as amostras foram analisadas seguindo os mesmos critérios. O programa informático de tratamento de dados experimentais utilizado foi o KaleidaGraph® [8].

Tempo de relaxação longitudinal, T_1

O valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1, pode ser extraído por diferentes métodos. Segundo o método saturação-recuperação é obtida uma curva igual à ilustrada na figura 4.6 à esquerda. A amplitude máxima do sinal em função do tempo de repetição foi analisada ajustando a expressão (4.1), aos resultados experimentais, sendo assim T_1 um parâmetro de ajuste [3,4,6,9]. O exemplo ilustrado na figura 4.6 à esquerda respeita à água destilada, tendo sido estimado um valor de $T_1 = 2.3 \pm 0.04\ s$. Utilizando uma sequência inversão-recuperação de (impulso A - π e impulso B – $\pi/2$), foi registado o valor da amplitude máxima do sinal por variação do tempo entre impulsos, tempo τ, sendo obtido um gráfico como o ilustrado na figura 4.7 à esquerda [3,4]. Na figura 4.7 à direita encontra-se o diagrama correspondente à aquisição de uma sequência de recuperação de inversão, com representação gráfica da evolução temporal da magnetização longitudinal e transversal após cada impulso, e representação do sinal de RMN induzido na bobina da amostra.

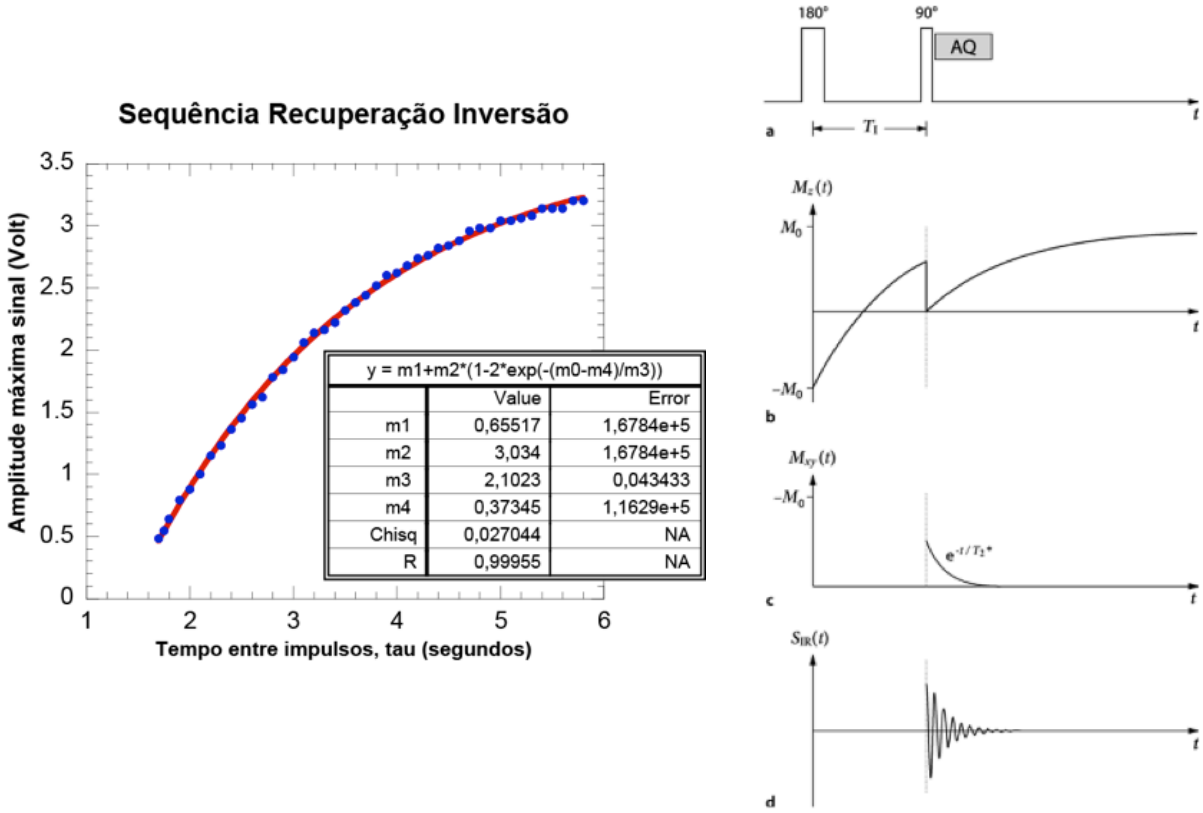


Fig. 4.7: Esquerda: Gráfico de uma sequência de inversão:-recuperação variação da amplitude do sinal por aumento do tempo entre impulsos, para a água destilada. A curva a vermelho foi obtida através do ajuste da equação $M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$ aos resultados experimentais. Direita: a) diagrama da sequência de impulsos para uma experiência de recuperação de inversão; b) evolução temporal da magnetização longitudinal; c) evolução temporal da magnetização transversal; d) sinal de RMN induzido na bobina da amostra. Adaptado de [7].

A realização de uma sequência com mais de um impulso requer não só a introdução dos tempos corretos de duração para cada impulso, como a indicação do número de impulsos B a utilizar. Para garantir a extração correta de informação é importante que o tempo programado entre cada sequência de impulsos, tempo de repetição/período, seja pelo menos cinco vezes o valor do tempo de relaxação T_1. Uma vez programados todos os parâmetros, ambos os interruptores de cada impulso devem estar ligados, sendo que o interruptor de sincronização deve ser ligado para o impulso B. Obtidos os valores de amplitude máxima de sinal por variação do tempo entre impulsos, a extração do valor de T_1 foi feita pelo ajuste da expressão:

$$M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}), \qquad (4.2)$$

à parte crescente da curva [6]. Para o exemplo em discussão, o valor de T_1 foi de $2.1 \pm 0.04s$.

Através do gráfico obtido, figura 4.7 à esquerda, foi ainda extraído o valor de T_1 com base no valor nulo da magnetização, segundo a expressão [6]:

$$T_{null} = (ln\ 2)T_1 \ . \qquad (4.3)$$

Notar que, em todas as amostras analisadas, nunca se obtém um valor temporal único para o qual a amplitude é nula, mas sim um intervalo de valores de τ para o qual a amplitude de sinal é mínima. Tal justifica-se pela interferência de "ruído" eletrónico caraterístico do equipamento. Para cálculo, foi sempre utilizado o valor médio temporal para o intervalo de valores recolhido. Para o exemplo ilustrado, o valor calculado para T_1 foi $2.164\ s$.

Tempo de relaxação transversal, T_2

Utilizando uma sequência de eco de spins simples (impulso A – $\pi/2$ e impulso B – π), foi recolhido o valor de amplitude máxima do sinal de eco por variação do tempo entre impulsos, tempo τ, tendo sido obtida uma curva como a ilustrada na figura 4.8 à esquerda [3,4].

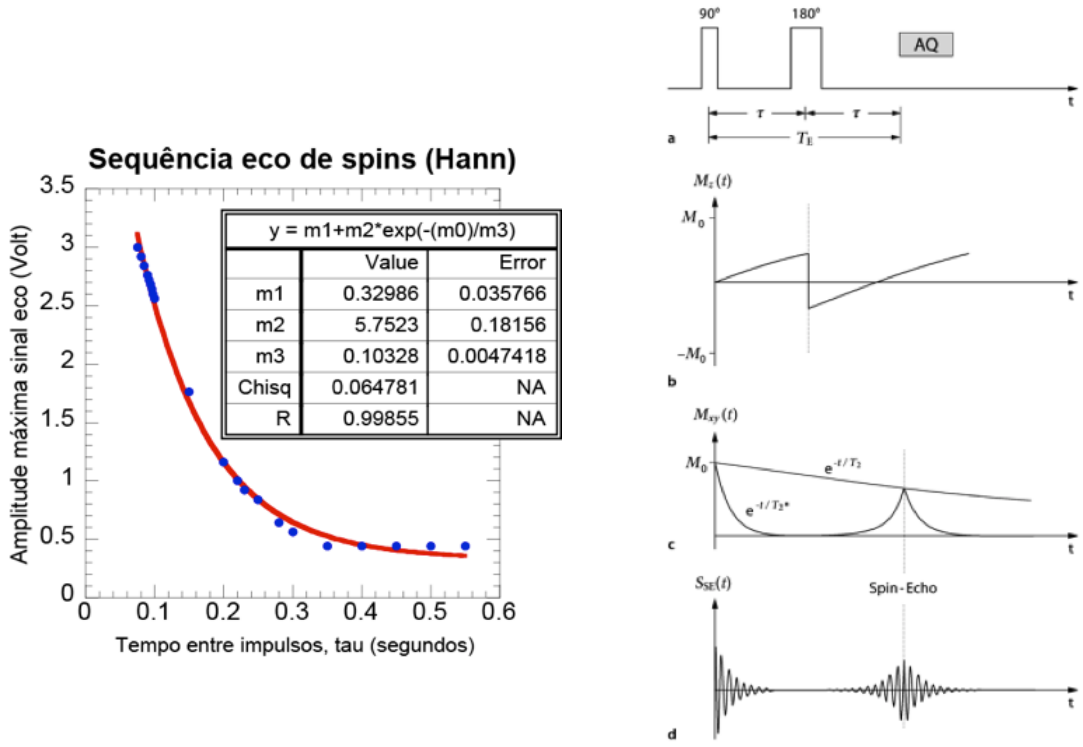


Fig. 4.8: Esquerda: Sequência de eco de spins simples: variação da amplitude do sinal por aumento do tempo entre impulsos, para a água destilada. A curva a vermelho foi obtida através do ajuste da equação $M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$ aos resultados experimentais. Direita: a) diagrama da sequência de impulsos de eco de spins simples; b) evolução temporal da magnetização longitudinal; c) evolução temporal da magnetização transversal; d) sinal de RMN induzido na bobina da amostra. Adaptado de [7].

O valor da constante T_2 foi obtido por ajuste da expressão [6]:

$$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2} \quad (4.4)$$

à curva experimental. Para o exemplo ilustrado, água destilada, o valor de T_2 foi de $0.10 \pm 0.005s$. Na figura 4.8 à direita encontra-se o diagrama correspondente à aquisição de uma sequência de impulsos de eco de spins, com representação gráfica da evolução temporal da magnetização longitudinal e transversal após cada impulso, e representação do sinal de RMN induzido na bobina da amostra. Para realizar uma sequência de eco de spins com múltiplos impulsos B, sequências Carr-Purcell e Meiboom-Gill, é necessário ajustar o intervalo de tempo entre impulsos e o número de impulsos B, respeitando a condição de que exista retorno da magnetização após cada impulso, e que se recolha um número suficiente de ecos para posterior análise. Para realizar uma sequência Meiboom-Gill, basta ativar o respetivo interruptor. Se desligado, admite-se a realização de uma sequência Carr-Purcell.
Na figura 4.9, a) e b), ilustram as respetivas curvas obtidas para cada tipo de sequência.

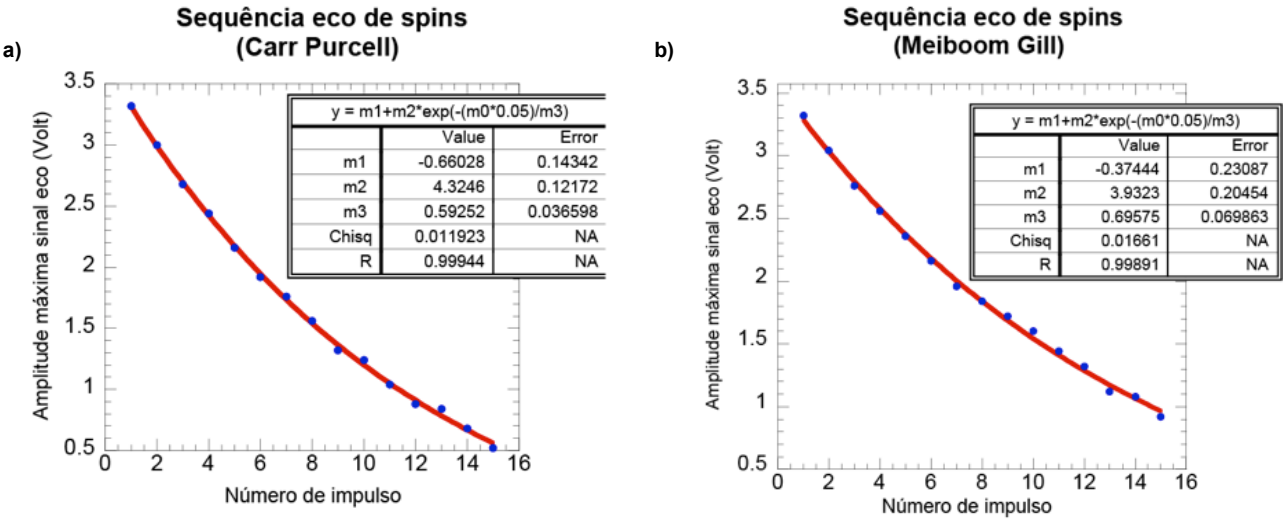


Fig. 4.9: Superior: Sequência de eco de spins com vários impulsos π, para a água destilada: a) Carr Purcell; b) Meiboom Gill respeitando um tempo $\tau = 0.05s$. A curva a vermelho foi obtida através do ajuste da equação $M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$ aos resultados experimentais com introdução do valor de τ.

Na figura 4.10, apresentada na página seguinte, encontra-se representado o diagrama correspondente à aquisição de uma sequência de impulsos de eco de spins múltiplos, com representação do sinal de RMN induzido na bobina da amostra e respetiva curva de decaimento da amplitude do sinal de RMN em função do tempo.

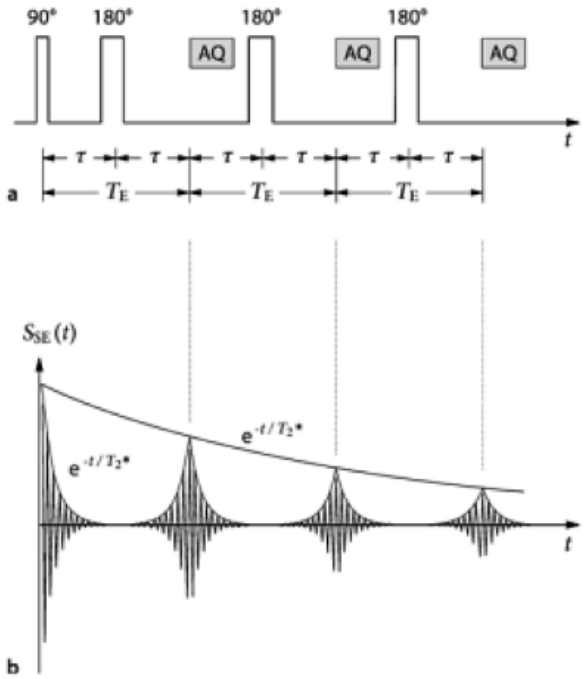


Fig. 4.10: Diagrama da sequência de impulsos de eco de spins múltiplos; b) Decaimento da amplitude dos sinais de eco em função do tempo. Adaptado de [7].

Dado que o valor de amplitude máxima do sinal é em ordem ao número do impulso aplicado, para realizar o ajuste da expressão (4.4) aos resultados experimentais, é necessário a introdução do valor τ utilizado na expressão. Por este método, para a água destilada foram estimados valores de T_2 de $0.59 \pm 0.04s$ e $0.70 \pm 0.07s$, utilizando as sequências Carr Purcell e Meiboom Gil, respetivamente.

Tempo de relaxação, T_2^*

Através da leitura do sinal de FID é extraído o valor da constante de decaimento T_2^*, por ajuste da da expressão [3,4,6]: $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ aos resultados experimentais. Na figura 4.11, a) e b), apresentam-se dois sinais respeitantes à água destilada e a uma amostra de núcleos de flúor (FC43). A água apresenta uma curva de decaimento regular, ao contrário da amostra de FC43, onde se apercebe a presença de diferentes frequências de precessão, que contribuem para a formação de sinal.

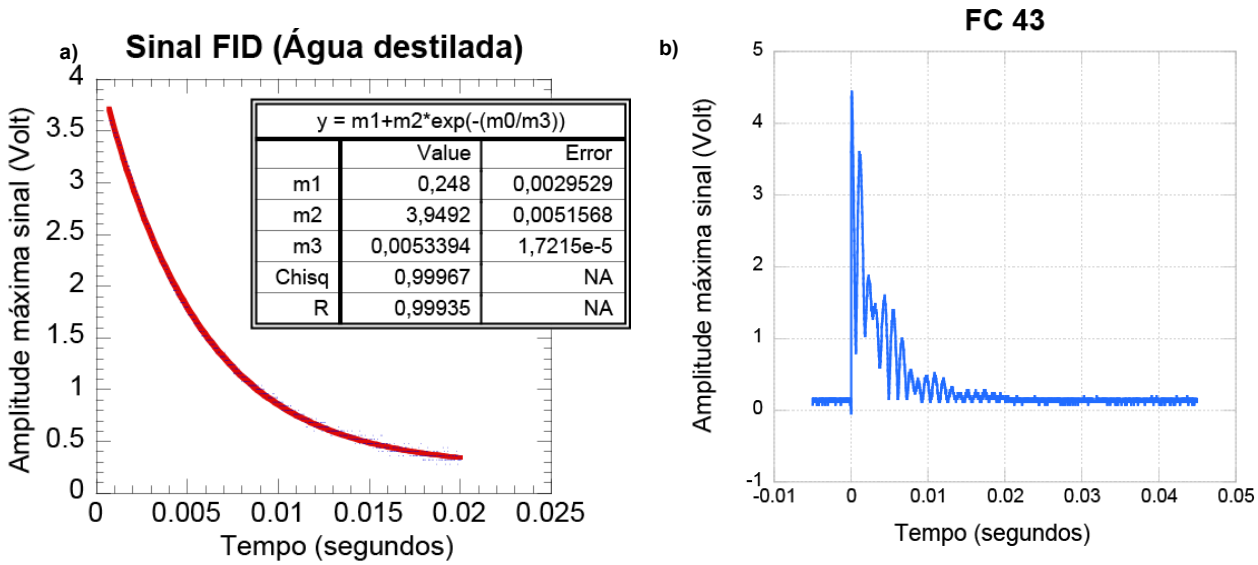


Fig. 4.11: Sinal de FID: a) água destilada. A curva a vermelho foi obtida através do ajuste da equação $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ aos resultados experimentais; b) FC43.

Distribuições espetrais alargadas das frequências de precessão dos spins correspondem a decaimentos rápidos; tal significa que distribuições mais homogéneas de spins apresentem decaimentos mais lentos. O efeito observado em FC43 indica que a função de distribuição da molécula é composta por mais de um grupo de spins com diferente sensibilidade diamagnética em diferentes partes da molécula, sendo a "cauda" do decaimento modulada pelo batimento de cada grupo de spins [5]. Para este tipo de amostras é difícil a extração do valor de T_2^*. Para a água destilada o valor de T_2^* foi de aproximadamente $0.005 \pm 1.7 \times 10^{-5} s$.

Conhecido os valores de T_2 e T_2^*, foi calculado o valor de T_2' pela expressão [8]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \qquad (4.5)$$

Dado que T_2 foi calculado por três métodos distintos, foi feito o cálculo para cada uma das sequências tendo sido obtido aproximadamente o mesmo valor de T_2': $0.005\ s$.

4.6 Transformada de Fourier das saídas I e Q

A aplicação da transformada de Fourier a um sinal variável no tempo permite o estudo do seu espetro de frequências. Este estudo é feito com os sinais de saída do detetor de fase, sinal I ou sinal Q. Notar que, para este estudo, é recomendado que o espectrómetro não se encontre em ressonância, apresentando o sinal I ou Q mais que um batimento $[1, 2,3]$. A transformada de Fourier foi obtida usando a funcionalidade de FFT do osciloscópio digital. A figura 4.12 ilustra ambas imagens, sinal I fora de ressonância e respetiva transformada de Fourier selecionando a janela retangular no osciloscópio. Este estudo permite identificar possíveis desvios químicos, podendo-se detetar diferentes estados equivalentes presentes na amostra. Para o caso da água, apenas se obtém um pico nas frequências, o que significa que a amostra se comporta como um isocromático. Em todas as moléculas de água o protão ocupa a mesma posição, existindo apenas um estado nuclear que resulta na existência de apenas uma frequência de precessão.

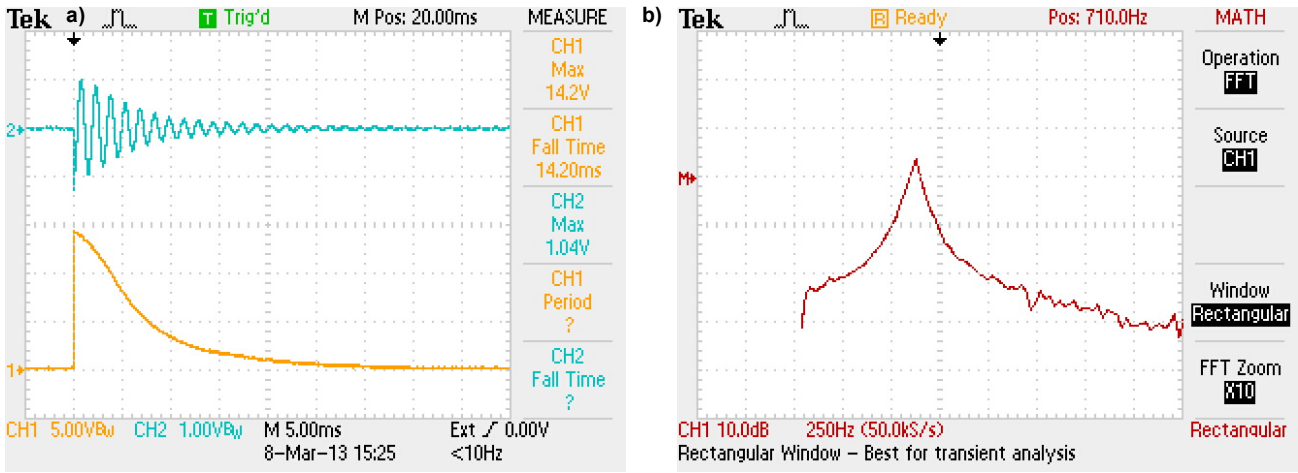


Fig. 4.12: a) Sinal I fora de ressonância (a azul, sinal de saída do sistema detetor de fase) e sinal de FID (a amarelo, sinal de saída da função envolvente); b) Transformada de Fourier do sinal I.

4.7 Coeficiente de difusão

A determinação do valor de coeficiente de difusão de uma amostra requer o conhecimento prévio do valor de gradiente de campo magnético a que a amostra é sujeita durante as experiências. Conhecido este valor, é então determinado o coeficiente de difusão para uma qualquer amostra em estudo. A extração de valores é feita através de uma sequência de múltiplos ecos de spin Carr-Purcell [5,10]. A particularidade dos sinais obtidos das sequências nestas experiências, é que devem ser adquiridos com aplicação de um gradiente de campo (x, y, z ou z^2), de forma a incrementar o efeito de difusão sobre o sinal da amostra. Por conexão do controlador ao osciloscópio, através de um cabo BNC, é conhecido o valor de tensão associado a cada variação de valor de gradiente. Nesta dissertação, foram apenas adquiridas sequências por variação do gradiente y.

Para a determinação do gradiente de campo magnético foi utilizada uma amostra de água destilada, uma vez que é conhecido o seu valor teórico de constante de difusão, $D = 2\times10^{-9}\, m^2 \cdot s^{-1}$ (valor tabelado para uma temperatura de 20℃) [11]. Foram adquiridas várias sequências Carr-Purcell a diferentes gradientes de campo, tendo sido controlado o valor da tensão que mede a grandeza do gradiente a cada aquisição. O ajuste de cada curva para determinação de G foi feito à expressão [5]:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{\left[(-\gamma^2 G^2 D t^3)/12\right]},$$

sendo conhecidos os valores de $\gamma = 2.7\times10^{8} s^{-1}T^{-1}$; $D = 2\times10^{-9}\, m^2 \cdot s^{-1}$; e $t = 0.05s$.

Para determinar o valor do coeficiente de difusão do material de cada amostra, foram também adquiridas várias sequências Carr-Purcell, também a diferentes gradientes de campo. O ajuste de cada curva para determinação de D foi feito à mesma expressão, introduzindo nela o valor de G determinado anteriormente através da calibração com a água, mantendo os valores das outras constantes. Nesta dissertação, apenas foi feita a determinação do coeficiente de difusão de uma amostra de ciclohexano, uma vez que é conhecido o seu valor teórico, $D = 1.17\times10^{-9}\, m^2 \cdot s^{-1}$ para uma temperatura de 15℃ [11] e tal permitiu uma avaliação inicial do procedimento.

Os resultados apresentados permitiram um conhecimento aprofundado do equipamento, o que se reflete numa melhor análise/interpretação de resultados. Através do PS2-B é assim possível o estudo dos tempos de relaxação para diversas amostras constituintes por protões ou núcleos de flúor, incluindo líquidos e sólidos. O uso da transformada de Fourier é de extrema importância uma vez que identifica os possíveis estados equivales na amostra, dado importante para conhecimento da estrutura molecular da mesma. Através do PS2-B será ainda possível determinar o valor do coeficiente de difusão para diferentes amostras através do método descrito.

Referências Bibliográficas

1. TeachSpin Support Staff. Pulsed/CW NMR Spectrometer PS2-A/B/C INSTRUCTOR'S MANUAL. TeachSpin Inc.
2. Pulsed NMR Steroids. The Relaxation Times-Newsletter of TeachSpin, Inc. Vol. III. No 1. Junho. 2008
3. Barbara Wolff-Reichert. A conceptual Tour of TeachSpin's Pulsed NMR. TeachSpin, Inc. 2003
4. Barbara Wolff-Reichert. TeachSpin's Pulsed NMR, A conceptual Introduction to the Experiment. TeachSpin, Inc. 2008
5. H. Y. Carr, E. M. Purcell. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. Physical Review. Vol. 94. No. 3. Maio 1954
6. E. Mark Haacke, et al. Magnetic Resonance Imaging, Physical Principles and Sequence Design. WILEY-LISS. 1999. ISBN: 0-471-35128-8
7. Maximillian F. Reiser, Wolfhard Gemmler, Hedvig Hricak. Magnetic Resonance Tomography. Springer. 2008
8. KaleidaGraph: Data Analysis/graphics Application for the Macintosh Series of Personal Computers Synergy Software, 1990
9. Wagner E. P. Understaanding Precessional Frequency, Spin-Lattice and Spin-spin Interections in Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Setembro. 2013
10. L. Bachini, L. Coffey. NMR Techniques Aplplied to Mineral Oil, Water and Ethanol. Physics Department, Brandeis University, MA. February 24, 2010
11. Manfred Holz. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accute H NMR PFG measurements. Physics Chemestry. No 2. 2000

Capítulo 5

Resultados Experimentais

Introdução

Seguindo os métodos abordados no Capítulo 4, secção 4.5, foram analisados diferentes tipos de amostras, quer contendo núcleos de hidrogénio, quer núcleos de flúor. Quanto à determinação dos tempos de relaxação, foram incluídas neste estudo amostras líquidas e sólidas para ambos os tipos de núcleos, tendo sido ainda feita a análise de tecidos biológicos (de suíno). As amostras analisadas diferem entre si no valor de densidade (g/cm^3) e, de viscosidade (cP), sendo a influência destes parâmetros avaliada em cada experiência. Notar que tanto o valor da densidade como o da viscosidade é variável com a temperatura, pelo que os valores apresentados estão uniformizados a $20°C$. Para as amostras biológicas, os resultados obtidos foram comparados entre si face aos valores teóricos obtidos para os tecidos humanos vivos. Por último foi determinado o valor do coeficiente de difusão para uma amostra de ciclohexano.

5.1 Amostras líquidas com núcleos ^1_1H

No que respeita a amostras líquidas com protões foram analisadas: água destilada, óleo mineral leve e pesado, parafina e glicerina. Entre as amostras selecionadas varia a densidade e a viscosidade. Os valores tabelados para estas grandezas não são concordantes na bibliografia, tendo sido utilizados neste trabalho os referidos por Bloemberg, Purcell e Pound [1], exceto para a parafina, em que foi utilizado um valor de produto comercial, para a mesma temperatura [2]. Nas tabelas apresentadas, as amostras encontram-se por ordem crescente do seu valor de viscosidade (de cima para baixo). Numa primeira análise, foi feito o estudo da resposta do sinal de FID à variação de frequência. Seguidamente, para todas as amostras foram calculados os diferentes tempos de relaxação e efetuada a análise espetral por aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio.

5.1.1 Resposta do sinal de FID por variação do valor de frequência, ${}_1^1H$

Como abordado no Capítulo 2, o sinal de RMN gerado por desexcitação de um conjunto de spins após a aplicação de um impulso de radiofrequência é dependente da função densidade de spins desse conjunto. Por forma a avaliar este parâmetro foi feita a análise da amplitude máxima do sinal de FID por variação da frequência de aquisição. Tal como referido no capítulo anterior, existe sempre uma frequência central, ω_0, para a qual a resposta é máxima. O sinal de RMN obtido é dependente da densidade de spins presentes na amostra que sofrem a ação do campo magnético (Capítulo 2, secção 2.3) [3]:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\, e^{-t/T_2(\omega)} e^{-i\omega t}\, d\omega, \qquad t \geq 0\ . \qquad (5.1)$$

Na figura 5.1 encontram-se sobrepostos os diferentes gráficos da amplitude máxima do sinal de FID em função da frequência, obtidos para as amostras analisadas.

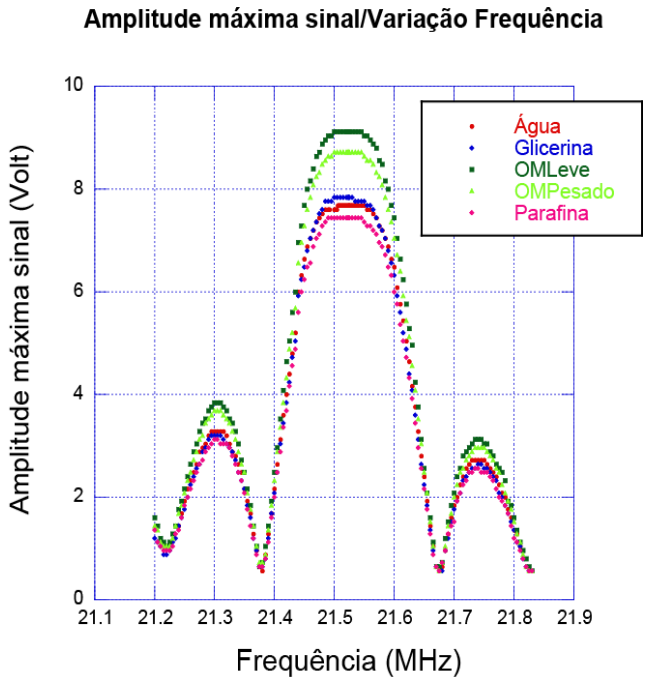


Fig. 5.1: Estudo da amplitude máxima do sinal de FID em função da frequência, para amostras líquidas de núcleos de ${}_1^1H$.

Sendo as amostras analisadas constituídas por protões e sujeitas ao mesmo campo magnético estático, todas apresentam spins que precessão sensivelmente à mesma frequência central, $\nu_0\ (MHz)$. Uma vez que as amostras foram analisadas no mesmo dia, logo, sob as mesmas condições, apresentam sensivelmente o mesmo valor de frequência central, sendo a média dos valores obtidos de $21.5244 \pm 0.00004\ MHz$, tendo sido notadas apenas variações na ordem das

dezenas de Hz. Notar que, estas medidas foram efetuadas no período de verão. Durante o período de inverno, a frequência média de aquisição foi de $21.6030 \pm 0.006\ MHz$. Esta variação é justificável pela elevada sensibilidade do magneto à temperatura, que variou de cerca de 10℃ nesse período de tempo. O NdFeB apresenta um coeficiente de temperatura de remanescência, para um intervalo de temperatura de 20 a 100℃, de -0.11 a -0.13 %/℃ [4].

Dado o efeito de não homogeneidade de campo magnético e o efeito das interações que ocorrem no interior da amostra, as curvas obtidas foram ajustadas a uma função Gausiana para determinação do valor da largura a meia altura (FWHM). Este valor está diretamente relacionado com a constante de relaxação T_2^*, sendo $\Delta\nu\ (FWHM) = 1/\pi T_2^*\ (Hz)$ [5,6,7]. Para os espetros apresentados foram obtidos os seguintes valores de FWHM: $0.22\ MHz$, para a água e óleo mineral leve, e $0.21\ MHz$, para a parafina, óleo mineral pesado e glicerina. Na tabela 5.1 apresentam-se os valores de T_2^* obtidos segundo o ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ aos resultados experimentais como referido no Capítulo 4, secção 4.5. Para todas as amostras analisadas, o ajuste foi feito respeitando as mesmas condições de aquisição e respeitando o mesmo intervalo de tempo de decaimento.

Tabela 5.1: Valores obtidos para T_2^* por ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ à curva de decaimento do sinal de FID, para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H.

	$T_2^*\ (\boldsymbol{ms})$
	FID
Método / **Amostra**	$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$
Água	5.35 ± 0.01
Óleo Mineral Leve	5.06 ± 0.02
Parafina	4.23 ± 0.02
Óleo Mineral Pesado	4.21 ± 0.02
Glicerina	3.90 ± 0.02

Para as amostras analisadas, verifica-se uma variação mínima de valores T_2^*, justificando-se a proximidade de valores de FWHM obtida. A área sob a curva de cada amostra é aproximadamente proporcional ao número de spins excitados existentes na amostra, sendo o seu valor dado pelo integral da função $f(\omega - \omega_0)$ [7,8,9]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\omega-\omega_0{}^2}{2\sigma^2}}\, d\omega \qquad (5.2)$$

onde, σ representa o desvio padrão médio, e σ^2 representa a variância da distribuição (que corresponde à largura média quadrática). Para as amostras analisadas não são verificadas discrepâncias de valores significativas. Notar que o equipamento utilizado não é dotado de elevada precisão para que se possa fazer uma análise tão rigorosa de resultados.

5.1.2 Tempo de relaxação longitudinal, T_1

Na tabela 5.2 encontram-se os valores de T_1 obtidos para os diferentes métodos aplicados, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5.

Tabela 5.2: Valores de T_1 obtidos para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H, segundo os diferentes métodos aplicados.

		$\boldsymbol{T_1\ (ms)}$		
Viscosidade $20°C\ (cP)$	Método / **Amostra**	**Saturação Recuperação** $M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1})$	**Inversão Recuperação** $M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$	$T_{null} = (ln\ 2)T_1$
1.2	Água	2363 ± 21	2102 ± 43	2164
42	Óleo Mineral Leve	69 ± 2	69 ± 3	59.01
110-230	Parafina	42 ± 1	47.5 ± 0.5	43.28
260	Óleo Mineral Pesado	35.9 ± 0.7	42.7 ± 0.7	33.18
1000	Glicerina	38 ± 2	37.8 ± 0.2	33.90

Analisando a tabela 5.2, para todas as amostras analisadas existe concordância significativa entre os valores de T_1 obtidos pelos diferentes métodos aplicados. Os valores obtidos para a água são cerca de duas ordens de grandeza superiores aos obtidos para as restantes amostras. A amostra de óleo mineral leve apresenta sensivelmente o dobro do valor das amostras de óleo mineral pesado e glicerina. A amostra de parafina apresenta um valor de T_1 entre a amostra de óleo mineral leve e pesado, respeitando a mesma ordem de grandeza. Tal fato está associado ao valor de viscosidade de cada amostra. Quanto menor o seu valor, maior a velocidade com que o fluido se movimenta; sendo que, no que respeita a valores de tempo de relaxação, maior será o seu valor $[10]$. Na figura 5.2 são expostos sob a forma de um gráfico os resultados de T_1 em função da viscosidade para cada amostra, de modo a facilitar a interpretação da análise de resultados. Notar que a água tem um valor de viscosidade muito menor face às restantes amostras, sendo a única amostra com valor de T_1 na ordem dos segundos.

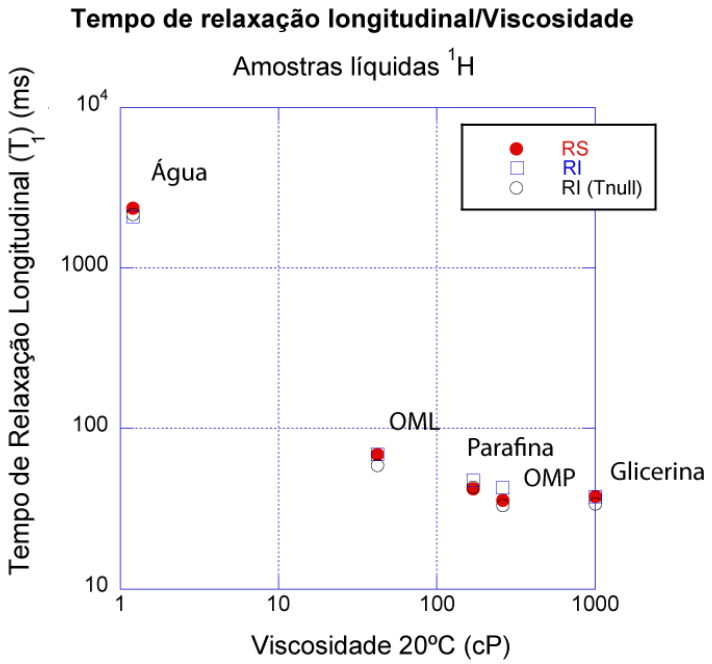


Fig. 5.2: Gráfico respeitante aos valores de relaxação longitudinal obtidos pelos diferentes métodos utilizados em função da viscosidade, para amostras líquidas de núcleos de $^{1}_{1}H$. RS: sequência de saturação-recuperação; RI: sequência de inversão-recuperação.

Na tabela 5.3, apresentada na página seguinte, encontram-se alguns resultados obtidos por pesquisa bibliográfica [2,11,12]. Notar que, de acordo com o equipamento utilizado, varia o campo magnético. Foram apenas selecionados alguns resultados obtidos com a versão anterior ao equipamento utilizado, PS1-A, cujo valor de campo magnético é de $(0.36\,T)$ [11,12]; e os resultados obtidos por N. Bloembergen *et al* para um campo de $(0.705\,T)$ [2]. Não foram encontrados resultados para um valor de campo igual ao do PS2-B, $(0.5\,T)$ [13] . Para comparação de valores de T_1 é importante conhecer o valor do campo estático, uma vez que quanto maior a intensidade de campo, maior o valor de T_1.

Tabela 5.3: Valores de T_1 obtidos por pesquisa bibliográfica para amostras líquidas com núcleos de $^{1}_{1}H$. Adaptado de [2,11,12].

	$T_1\ (ms)$
Autor / **Amostra**	Bloembergen, Purcell e Paul $(0.705\,T)$
Água	2300
Óleo Mineral Leve	75
Parafina	-
Óleo Mineral Pesado	13
Glicerina	23

	$T_1\ (ms)$	
Autor / **Amostra**	Kent Lee $(0.36\,T)$	L. Bianchini $(0.36\,T)$
Água	-	$2.9 \pm 0.5 \times 10^3$
Óleo Mineral ?	20.6 ± 1.0	27.5
Parafina	-	-
Glicerina	41.4 ± 1.9	-

Comparando ambas as tabelas, 5.2 e 5.3, concluímos:

- Para a água, apesar de serem comparados valores a diferentes intensidade de campo, T_1 apresenta sensivelmente o mesmo valor.
- Para o óleo mineral leve, é concordante o valor obtido com os resultados de N. Bloembergen *et al* [2]. Notar que existem muitos tipos de óleos minerais, variando o seu valor de viscosidade. Na maioria das publicações, como exemplo as utilizadas neste trabalho [2,11,12], não é mencionado o tipo de óleo mineral nem o valor de viscosidade associado, o que invalida uma comparação precisa de resultados. Inclusive, nos dados obtidos pelo fornecedor das amostras, não existe qualquer discriminação entre os dois tipos de óleo analisados. Os resultados obtidos por L. Bianchini são próximos dos obtidos para o óleo mineral pesado, sendo inferiores, uma vez que é utilizado um campo de intensidade inferior [12].
- Para a glicerina, o valor de T_1 é próximo do obtido por Kent Lee, no entanto ligeiramente inferior, o que contraria o pressuposto, uma vez que usamos um campo magnético de intensidade, $0.5T$ [13]. Notar que a glicerina apresenta-se com diferentes estados de pureza variando também o seu valor de viscosidade, o que pode justificar os resultados obtidos.
- Para a parafina não foram encontrados resultados comparativos. No entanto, a parafina líquida é descrita como um tipo de óleo mineral. Para os resultados obtidos, apresenta um T_1 intermédio entre o óleo mineral pesado e o leve, o que é suposto uma vez que apresenta valor de viscosidade também intermédio.

A somar ao descrito, o valor de viscosidade associado a cada amostra é dependente da temperatura a que a mesma se encontra, o que consequentemente fará variar os valores obtidos [2]. Em nenhuma das experiências realizadas foi controlada a temperatura real das amostras.

5.1.3 Tempo de relaxação transversal, T_2

A tabela 5.4 apresenta os valores de T_2 obtidos pelos diferentes métodos aplicados, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5. Na figura 5.3 é apresentado o gráfico de variação dos valores de T_2, obtidos pelos diferentes métodos aplicados, em função da viscosidade de cada amostra.

Tabela 5.4: Valores de T_2 obtidos para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H, segundo os diferentes métodos aplicados.

Viscosidade $20°C$ (cP)	Método / Amostra	T_2 (ms)			
		Eco de Spins Simples	**Ecos múltiplos**		
		$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	τ (s)	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
				$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	
1.2	Água	113 ± 7	0.1	592 ± 37	696 ± 70
42	Óleo Mineral Leve	20.1 ± 0.1	0.01	28 ± 1	29.2 ± 0.6
110-230	Parafina	11.6 ± 0.1	0.01	14.3 ± 0.7	15.1 ± 0.8
260	Óleo Mineral Pesado	8.6 ± 0.1	0.01	12 ± 1	13.1 ± 0.1
1000	Glicerina	11.7 ± 0.1	0.01	13 ± 2	13 ± 1

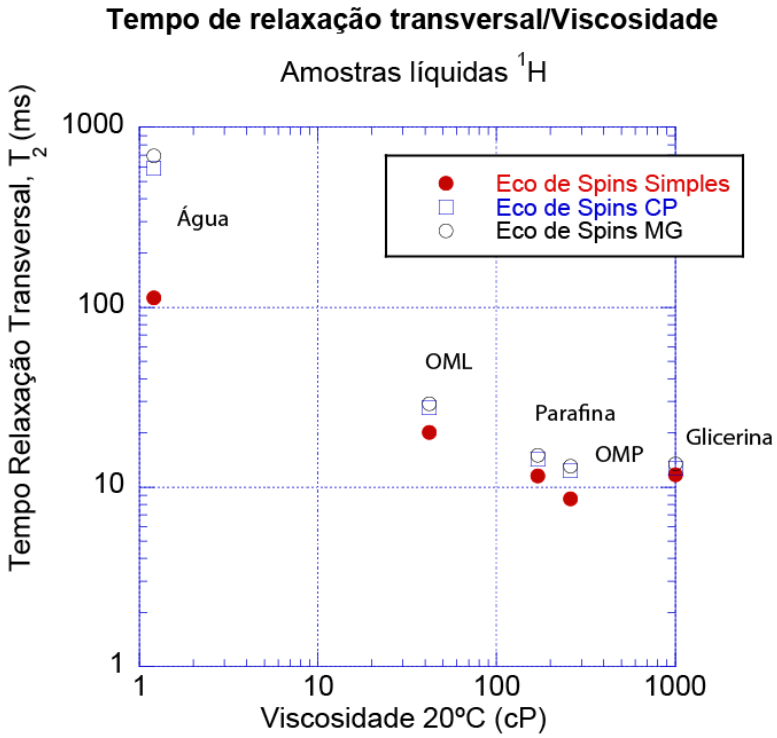


Fig. 5.3: Gráfico respeitante aos valores de relaxação transversal obtidos pelos diferentes métodos utilizados em função da viscosidade, para amostras líquidas de núcleos de ^1_1H.

À exceção da água, as amostras apresentam valores para o tempo de relaxação transversal próximos entre si para os diferentes métodos utilizados. Notar que uma sequência eco de spins simples não é adequada sempre que o tempo de difusão dos spins no campo magnético é mais rápido que T_2. Tal ocorre na maioria dos líquidos. Entre as sequências de ecos múltiplos, a sequência Carr-Purcell apresenta sempre menor valor de T_2 comparativamente à sequência de Meiboom-Gill. Quando aplicado o impulso π, dado que nunca é possível ajustar a duração do impulso e amplitude para um impulso π perfeito, haverá sempre um pequeno desvio angular

introduzido que se replicará a cada novo impulso π da sequência. Em consequência, é sempre obtido um valor menor de T_2 face ao valor Meiboom-Gill, onde este problema é superado pela introdução de um desvio de fase de $90°$ entre impulsos π [7]. Comparativamente aos valores de T_1 obtidos, verifica-se $T_1 > T_2$ como esperado [8,9]. O valor de T_2 é tanto maior quanto maior for a capacidade de movimento dos spins no meio em que se encontram. Num campo magnético não-uniforme, cada spin em movimento sofre a ação de diferentes campos magnéticos, em função do campo magnético definido em cada ponto. Num intervalo de tempo suficientemente longo, cada spin irá sofrer a ação do campo magnético definido nos pontos por onde passa, tanto de maior como de menor intensidade, acabando cada spin por precessar, em média, a um ângulo de fase similar. Esta média irá melhorar a coerência de fase de precessão dos spins, repercutindo-se num aumento do tempo de relaxação. Este processo é tanto mais eficiente quanto maior for a capacidade de movimento dos spins [7]. Analisando a figura 5.3 e a tabela 5.4, com base nos valores de viscosidade de cada amostra, verificamos que T_2 aumenta com a diminuição do valor de viscosidade da amostra, como esperado [2].

Na tabela 5.5 encontram-se os resultados bibliográficos obtidos para T_2. Notar que T_2 não varia com a intensidade de campo magnético, sendo os resultados comparáveis entre si.

Tabela 5.5: Valores de T_2 obtidos por pesquisa bibliográfica para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H. Adaptado de [11,12].

	T_2 (ms)	
Autor / **Amostra**	Kent Lee. $(0.36\,T)$ **Eco de Spin Simples**	L. Bianchini $(0.36\,T)$ **Ecos múltiplos**
Água	-	710
Óleo Mineral	19.7±1.0	15.2
Parafina	-	-
Glicerina	47.6 ± 4.3	-

Comparando ambas as tabelas 5.4 e 5.5, concluímos:

- Para a água, o valor obtido é concordante entre os resultados experimentais e os resultados obtidos por L. Bianchini, respeitando a utilização da sequência Meiboom Gill de ecos múltiplos;
- Para o óleo mineral, o resultado obtido por uma sequência de eco de spin simples é concordante com o obtido para o óleo mineral leve pela mesma sequência;
- Os resultados obtidos por L. Bianchini são iguais aos obtidos para a parafina e semelhantes aos obtidos para o óleo mineral pesado.

- Para a glicerina, o valor obtido por Kent Lee é muito superior ao obtido. No entanto, é esperado que esta amostra apresente valor inferior ao do óleo mineral, considerando que apresenta maior valor de viscosidade, o que não se verifica. Tal ocorre para os resultados experimentais apresentados na tabela 5.4.

Pelos resultados obtidos quer para T_1 como T_2, é possível dada a semelhança de valores, afirmar que L. Bianchini terá utilizado um tipo de óleo mineral com viscosidade próxima da do óleo mineral pesado por nós utilizado.

5.1.4 Sinal de FID - T_2^*

A tabela 5.6 apresenta os resultados de T_2^* obtidos por ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ ao sinal de FID para cada amostra analisada.

Tabela 5.6: Valores obtidos para T_2^* por ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ ao sinal de FID obtido experimentalmente, para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H.

Viscosidade $20°C$ (cP)	Método / Amostra	T_2^* (ms) FID $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$
1.2	Água	5.34 ± 0.02
42	Óleo Mineral Leve	3.83 ± 0.01
110-230	Parafina	4.64 ± 0.03
260	Óleo Mineral Pesado	3.96 ± 0.01
1000	Glicerina	2.17 ± 0.01

Em geral verifica-se que o valor da constante de decaimento do sinal de FID, T_2^*, é muito menor face aos tempos de relaxação T_2 anteriormente calculados. No caso da água verifica-se uma diferença de duas ordens de grandeza. Para as restantes amostras verifica-se uma diferença de uma ordem de grandeza. Tal deve-se à contribuição dos efeitos de não homogeneidade de campo magnético, de desvio químico, de gradientes e ainda do efeito de difusão, para o decaimento do sinal de FID [6,7,8]. Ao contrário do que aconteceu com a determinação de T_1 e T_2, não existe uma relação de decréscimo de T_2^* com o aumento da viscosidade, nomeadamente entre as amostras de óleo mineral e parafina. Notar que os valores apresentados na tabela 5.6 respeitam a sinais adquiridos em dias diferentes, logo sob efeito de variação da homogeneidade do campo magnético, não sendo estes valores comparáveis entre si. No entanto, verificando-se que apesar dos sinais de FID terem sido adquiridos em dias diferentes apresentam a mesma ordem de grandeza. Para constatar este fato, fez-se a análise das mesmas amostras, sob as mesmas

condições e sob o mesmo campo magnético. O ajuste da expressão às curvas experimentais obtidas (como referido no Capítulo 4, seção 4.5) foi feito para o mesmo intervalo de tempo. Foram obtidos os seguintes valores: água, $5.349 \pm 0.01\ ms$; óleo mineral leve, $5.065 \pm 0.02\ ms$; parafina, $4.235 \pm 0.02\ ms$; óleo mineral pesado: $4.213 \pm 0.01\ ms$; e glicerina $3.905 \pm 0.02\ ms$ (valores estes apresentados em tabela na secção 5.1 deste capítulo). Ainda que mínima a diferença entre estes valores, os resultados obtidos estabelecem a relação de decréscimo do valor dos tempos de relaxação por efeito da viscosidade. Notar que quanto maior a não-homogeneidade de campo, mais rápido será o decaimento do sinal de FID, devendo o campo estar devidamente ajustado para que não ocorram determinações erróneas dos tempos de relaxação.

Segundo o fabricante do PS2-B é possível determinar T_2 a partir do sinal de FID apenas em amostras com T_2 conhecido $< 0.5\ ms$, e sob garantia de máxima homogeneidade de campo [13]. Pelos resultados expostos, nenhuma das amostras respeita esta condição para valor de T_2, verificando-se consequentemente que os valores de T_2^* são sempre muito menores que os valores de T_2 (em uma ou duas ordens de grandeza para as amostras analisadas).
Para T_2^* não foram encontrados resultados experimentais bibliográficos.

5.1.5 Cálculo de T_2'

Com base nos valores de T_2 apresentados na tabela 5.4 e nos valores de T_2^* apresentados na tabela 5.6, foi calculado o valor de T_2', segundo a expressão:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \qquad (5.3)$$

A tabela seguinte, tabela 5.7, apresenta os valores de T_2' calculados para cada um dos métodos utilizado para a obtenção dos valores de T_2.

Tabela 5.7: Valores calculados para T_2' para os diferentes valores de T_2 obtidos, para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H.

Viscosidade $20°C\ (cP)$	Método / Amostra	$T_2'\ (\boldsymbol{ms})$			
		Eco de Spin Simples	**Ecos múltiplos**		
			$\tau\ (s)$	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
1.2	Água	5.60	0.002	5.39	5.38
42	Óleo Mineral Leve	4.74	0.01	4.64	4.53
110-230	Parafina	7.75	0.01	6.87	6.71
260	Óleo Mineral Pesado	6.44	0.01	5.25	5.12
1000	Glicerina	2.66	0.01	2.62	2.59

Analisando a tabela para todos os valores de T_2 foram obtidos idênticos valores de T_2' à exceção da amostra de glicerina que apresenta um T_2' menor. Esta constante está diretamente relacionada apenas com a variação da homogeneidade do campo magnético, ΔB_0. Para amostras constituídas por apenas um isocromático tem se que: $T_2' = 2/\gamma \Delta B_0$ [14]. Todas as amostras líquidas com protões respeitam esta condição, quer por análise simples do sinal de FID, quer por análise espetral (ponto seguinte 5.1.6). Considerando os valores de T_2' obtidos com base na sequência Meiboom-Gill foi calculada a variação de campo magnético, apresentando-se na tabela 5.8 os resultados obtidos.

Tabela 5.8: Valores calculados para a variação do campo magnético B_0, para amostras líquidas com núcleos de ^1_1H.

Viscosidade $20°C$ (cP)	Método / **Amostra**	$T_2' = \frac{2}{\gamma \Delta B_0}$, com $\gamma = 42.58 MHz/T$, e $\Delta\omega$ (Hz)	
		T_2' por **Eco de Spin (MG)**	$\boldsymbol{\Delta B_0}$ (μT)
1.2	Água	5.38	8.73
42	Óleo Mineral Leve	4.53	10.36
110-230	Parafina	6.71	7.00
260	Óleo Mineral Pesado	5.12	9.17
1000	Glicerina	2.59	18.14

Tendo T_2' e ΔB_0 uma relação inversa, para menor valor de T_2' maior a variação de B_0, como obtido pelos resultados expostos. Apesar de se constatar a existência de variação da intensidade do campo magnético aquando das diferentes aquisições, os resultados obtidos são sempre inferiores aos estabelecidos pelo fabricante que garante uma homogeneidade mínima de $0.5\ mT$ em $0.1\ cm^3$ [13]. Face ao exposto todas as amostras foram adquiridas com máxima homogeneidade de campo.

5.1.6 Transformada de Fourier (FFT)

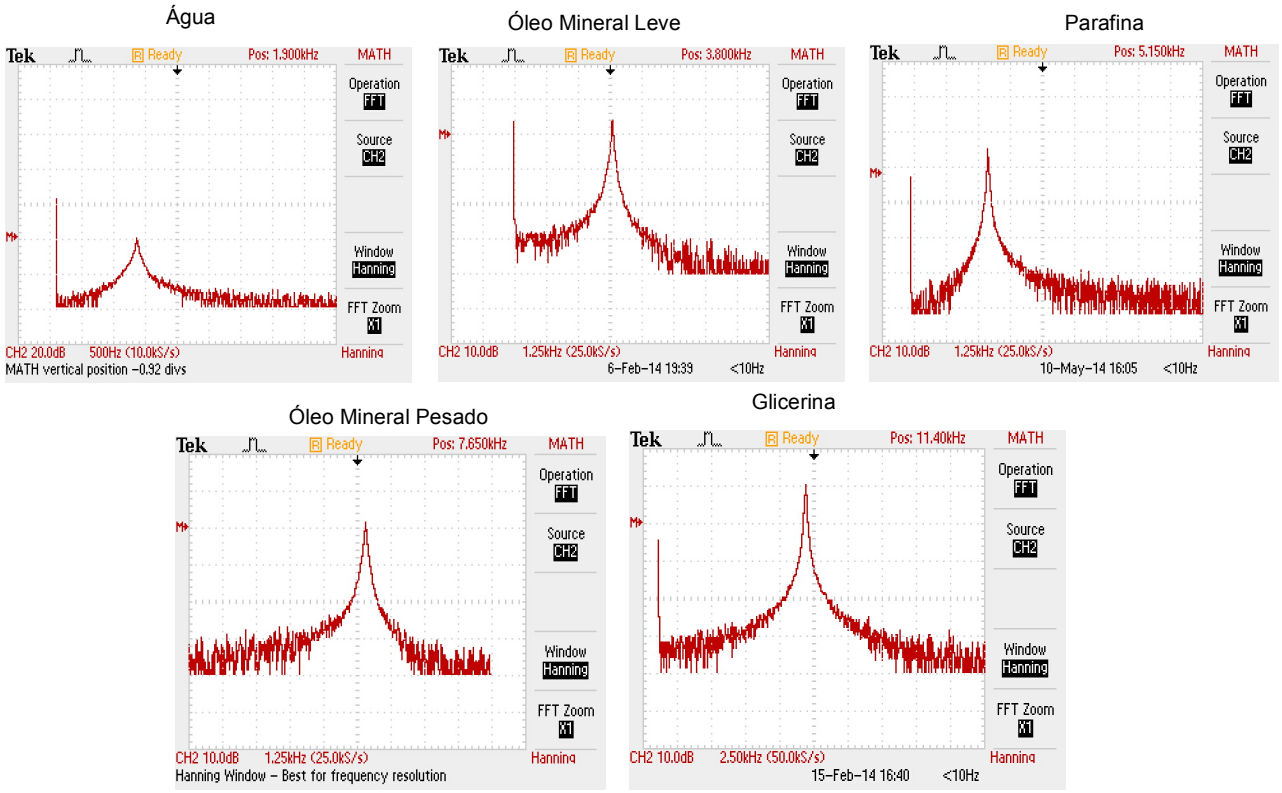


Fig. 5.4: Espetro de frequências por aplicação da transformada de Fourier, FFT para diferentes amostras líquidas de núcleos de ^1_1H (fora de ressonância).

A figura 5.4 representa os espetros obtidos no osciloscópio por aplicação da transformada de Fourier do sinal de RMN obtido. Todos os espetros foram adquiridos fora da frequência de ressonância para que se possam detetar núcleos da mesma espécie que precessem a diferentes frequências (devido a efeito de desvio químico ou do próprio acoplamento dos spins). Caso estas diferentes frequências de precessão existam, elas irão ser moduladas de modo diferencial, uma vez que $\omega - \omega_0$ será diferente. Em resultado, o espetro de frequências irá apresentar vários picos, centrados nas diferentes frequências de precessão [8]. Para as amostras líquidas com núcleos de ^1_1H analisadas, constata-se apenas a existência de um pico no espetro de frequência. Tal significa que, em todas estas amostras, sob o ponto de vista molecular, existe apenas um estado equivalente (em RMN o termo inequivalente refere-se à distinção entre spins nucleares magneticamente ativos devido a uma diferença de desvio químico ou de acoplamento spin-spin). Spins inequivalentes vão ser magneticamente distintos, apresentando diferentes picos de resposta em frequência. Na tabela 5.9 apresentam-se os valores de frequência correspondentes ao valor de cada pico observado no espetro de cada amostra.

Tabela 5.9: Valores de frequência obtidos para cada pico observado no espetro de frequências obtido por FFT, para as amostras líquidas de núcleos de $^{1}_{1}H$.

Amostra	Frequência (kHz)
Água	1.26
Óleo Mineral Leve	3.87
Parafina	3.01
Óleo Mineral Pesado	7.94
Glicerina	10.78

As primeiras quatro amostras apresentadas, água, óleos minerais e parafina apresentam valor de pico em frequência da mesma ordem de grandeza, no entanto os valores diferem entre si. Esta variação é justificada pela diferente estrutura molecular associada a cada tipo de amostra. A diferença é ainda superior ao compararmos os valores obtidos para a água e glicerina, sendo o valor em frequência obtido para a glicerina dez vezes superior ao obtido para a água. A resposta em frequência de uma molécula é assim muito variável, estando dependente da ação de diferentes campos magnéticos em função do ambiente químico em que se encontra a molécula. Núcleos da mesma espécie podem gerar picos de frequência distintos, dependendo das caraterísticas do ambiente electrónico que os rodeia [28]. A figura 5.5 apresenta as estruturas moleculares para as diferentes amostras estudadas. Diferentes estruturas moleculares são responsáveis pelos diferentes ambientes químicos a que os núcleos magnéticos se encontram sujeitos.

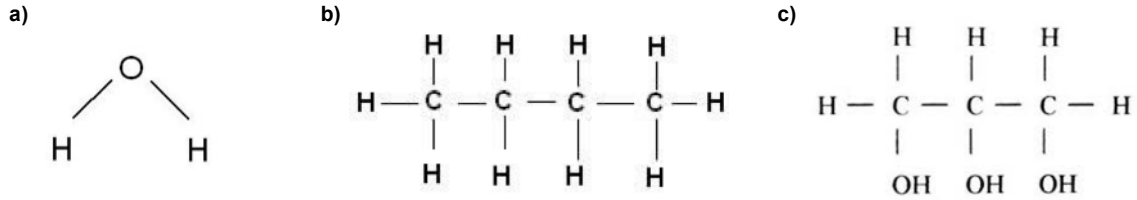


Fig. 5.5: Estrutura molecular: a) água; b) butano (alcano); c) glicerina [15,16].

A água é composta por dois átomos de hidrogénio ligados a um átomo de oxigénio através de ligações covalentes simples [17]. As amostras de óleo mineral e parafina correspondem a alcanos, cuja fórmula química geral é C_nH_{2n+2}, onde n representa o número de átomos de carbono. Todas as ligações presentes em cada molécula são também ligações covalentes simples. As diferentes características físicas entre os vários compostos derivam das diferentes composições moleculares. Quanto maior o número de átomos de carbono presente numa molécula, maior a sua massa molecular (ex.: alcanos com 5 a 17 carbonos são líquidos; acima desse valor são sólidos) [16, 18]. A glicerina apresenta-se sob a fórmula química $C_3H_8O_3$, exibindo também ligações covalentes simples entre os átomos de carbono e hidrogénio, sendo, por tal, também uma molécula estável [16, 19].

5.2 Amostras sólidas com núcleos ^1_1H

No que respeita a amostras sólidas com protões, foram testados diferentes materiais. Em alguns, como PMMA (acrílico), PVC e Nylon, não foi obtido um sinal de FID ou de eco de spins com amplitude suficiente para análise, não havendo inclusive diferença significativa entre o sinal da amostra e o sinal de ruído electrónico associado ao equipamento. Segundo indicação do fabricante do equipamento, o recetor do PS2-B apresenta um tempo de recuperação após um impulso de radiofrequência de $15\,\mu s$, o que permite apenas a análise de "soft solids" $[13]$. "Soft solids", ou sólidos moleculares orgânicos, consistem tipicamente em construções por blocos ("de moléculas") com ligações internas muito fortes, mas com fracas ligações (tipicamente Van der Waals) entre os blocos de construção. A superfície de um "soft solid" expõe as superfícies inertes dos seus blocos de construção, e portanto tem baixa energia de superfície e uma baixa tendência para reagir com átomos externos e moléculas $[20]$. Como exemplo de "soft solid", foi analisada uma amostra de Buna-N e amostras de diferentes tipos de silicone: gordura de silicone de alto vácuo, gordura de silicone CRC e silicone de elevada resistência. Nas tabelas que serão apresentadas a seguir, as amostras encontram-se ordenadas por ordem crescente do seu valor de densidade (de cima para baixo) $[21-24]$. Os valores obtidos para a amostra de silicone de elevada resistência e Buna-N resultam de pesquisa na literatura, podendo o valor real ser ligeiramente diferente; no entanto, respeitará a ordem estabelecida. Para todas as amostras foram calculados os diferentes tempos de relaxação e efetuada a análise espetral por aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio. Para nenhuma das amostras apresentadas foram encontrados resultados bibliográficos comparativos.

5.2.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1

A tabela 5.10 apresenta os valores de T_1 obtidos pelos diferentes métodos aplicados, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5. Na figura 5.6 apresenta-se o gráfico da variação dos valores de T_1 obtidos em função do valor de densidade associado a cada amostra analisada.

Tabela 5.10: Valores de T_1 obtidos para amostras sólidas com núcleos de ^1_1H, segundo os diferentes métodos aplicados.

		T_1 (ms)		
Densidade (g/cm^3)	Método / Amostra	**Saturação Recuperação** $M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1})$	**Inversão Recuperação** $M_\perp(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$	$T_{null} = (ln\ 2)T_1$
0.72	Gordura de silicone CRC	496 ± 3	497 ± 7	476
0.896	Gordura de silicone de alto vácuo	479 ± 4	479 ± 11	469
0.95	silicone de elevada resistência	361 ± 4	362 ± 11	339
1.2-1.3	Buna-N	56.2 ± 0.7	57 ± 2	54.8

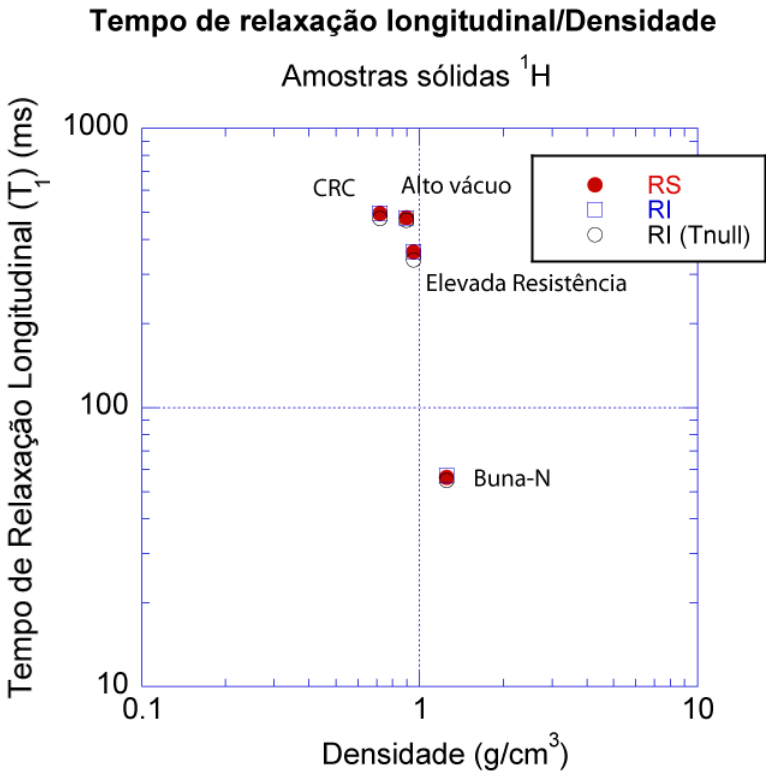


Fig. 5.6: Gráfico respeitante aos valores de relaxação longitudinal obtidos pelos diferentes métodos utilizados em função da densidade, para amostras sólidas de núcleos de ^1_1H. RS: sequência saturação-recuperação; RI: sequência inversão-recuperação.

À semelhança do que ocorre para as amostras líquidas constituídas pelo mesmo tipo de núcleo, por análise da figura 5.6, e com base nos valores apresentados na tabela 5.10 verifica-se que existe concordância entre os valores de T_1 obtidos pelos diferentes métodos aplicados. Os valores de T_1 obtidos para os dois tipos de gordura de silicone são semelhantes. O valor obtido para o silicone de elevada resistência é ligeiramente menor dos obtidos para as amostras de gordura de silicone estudadas. A amostra de Buna-N apresenta um valor de T_1 de uma ordem de grandeza

inferior face a qualquer uma das amostras anteriores. Em geral, apesar das amostras apresentarem valores de densidade bastante próximos, verifica-se que quanto maior o seu valor, menor o respetivo valor de T_1. As amostras de silicone de elevada resistência e de Buna-N são as que apresentam maior rigidez, o que justifica os menores valores de T_1 obtidos [7,8,9]. Das amostras apresentadas apenas é conhecido o valor de viscosidade para uma temperatura de $20°C$ da amostra de gordura de silicone CRC, $5\ cP$. Comparativamente às amostras líquidas apresentadas, o valor de T_1 obtido está compreendido entre os valores para as amostras de água, de menor viscosidade, e de óleo mineral leve, de maior viscosidade, como esperado.

5.2.2 Tempo de relaxação transversal, T_2

A tabela 5.11 apresenta os valores de T_2 obtidos pelos diferentes métodos aplicados, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5.

Tabela 5.11: Valores de T_2 obtidos para amostras sólidas com núcleos de ^1_1H, segundo os diferentes métodos aplicados.

		$\boldsymbol{T_2\ (ms)}$			
		Eco de Spin Simples	**Ecos múltiplos**		
Densidade (g/cm^3)	Método / **Amostra**	$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	$\tau\ (s)$	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
				$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	
0.72	Gordura de silicone CRC	20.3 ± 0.2	0.02	28 ± 6	28 ± 2
0.896	Gordura de silicone de alto vácuo	17.9 ± 0.4	0.02	24 ± 3	31 ± 1
0.95	Silicone de elevada resistência	0.78 ± 0.04	-	-	-
1.2-1.3	Buna-N	-	-	-	-

Na figura 5.7, apresentada na página seguinte, mostra-se o gráfico da variação dos valores de T_2 obtidos em função do valor de densidade de cada amostra.

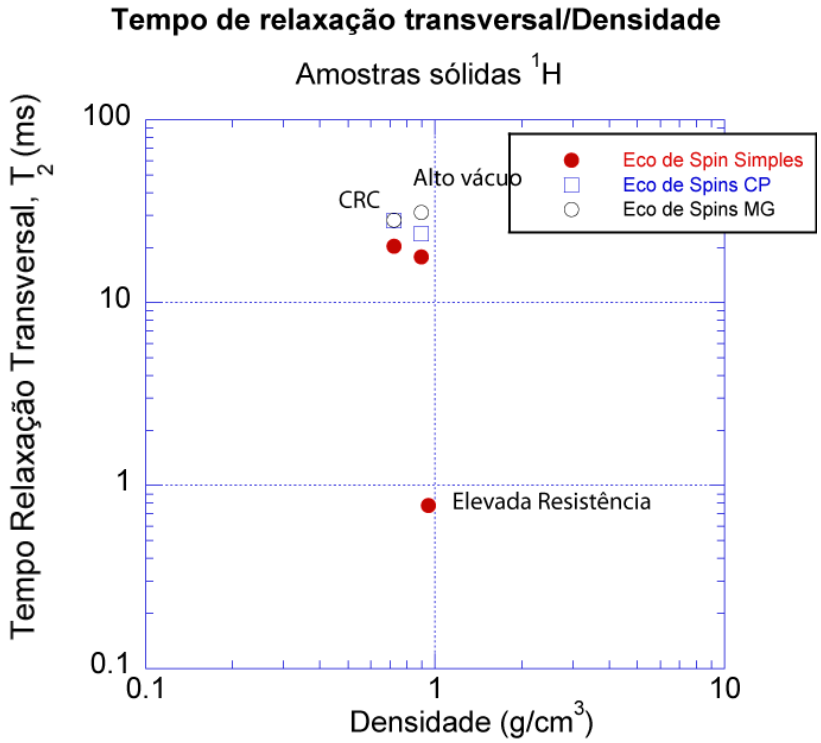


Fig. 5.7: Gráfico respeitante aos valores de relaxação transversal obtidos pelos diferentes métodos utilizados em função da densidade, para amostras sólidas de núcleos de ^1_1H.

Para a amostra de gordura de silicone CRC os resultados são concordantes entre os diferentes métodos aplicados, verificando-se que o valor obtido pela sequência de ecos múltiplos de Carr-Purcell é inferior ao obtido pela s equência Meiboom-Gill. Para a gordura de silicone de alto vácuo, o valor de T_2 obtido pela aplicação de uma sequência de eco de spin simples é inferior ao obtido por uma sequência de múltiplos ecos Carr-Purcell, verificando-se a mesma relação face à sequência Meiboom-Gill. A amostra de silicone de elevada resistência apresenta um valor de T_2 inferior às amostras de gordura de silicone em duas ordens de grandeza. Para ambas as amostras, silicone de elevada resistência e Buna-N, não foi possível a aplicação de sequências de ecos múltiplos. Apesar de se ter observado a formação de sinal de eco, não foi possível obter um número suficiente de ecos para realizar a análise (ver figura 5.8). Por aplicação de vários impulsos π vão-se gerando ecos relativos ao ruído electrónico do equipamento e não relativos ao sinal da amostra. Em relação à amostra de Buna-N, também não foi possível realizar a leitura de sinal por aplicação de uma sequência eco de spins simples. Estas últimas amostras apresentam decaimentos ultra rápidos, o que dificulta a aplicação quer de uma sequência de eco simples, quer de múltiplos ecos. Tal fato é esperado uma vez que se trata de amostras sólidas semi-rígidas [6,7]. Em sólidos os movimentos moleculares dão origem a vibrações externas (da rede) e internas (moleculares), verificando-se que os valores de T_1 são tanto maiores que T_2, quanto maior for a rigidez da amostra (ex.: amostra silicone de elevada resistência). Quando um spin não

apresenta um movimento livre, sofre apenas a influência dos campos magnéticos locais dos seus vizinhos, que também não apresentam movimento, precessando apenas à frequência dos campos locais. Cada spin apresenta, assim, um dado ângulo de fase da precessão fixo diferente do ângulo de fase de outros spins sujeitos a diferentes campos magnéticos locais. Assim, ocorre degradação da coerência de precessão dos spins, provocando uma diminuição do tempo de relaxação. Assim, quanto menor o movimento dos spins, mais curto será o seu tempo de relaxação transversal [7].

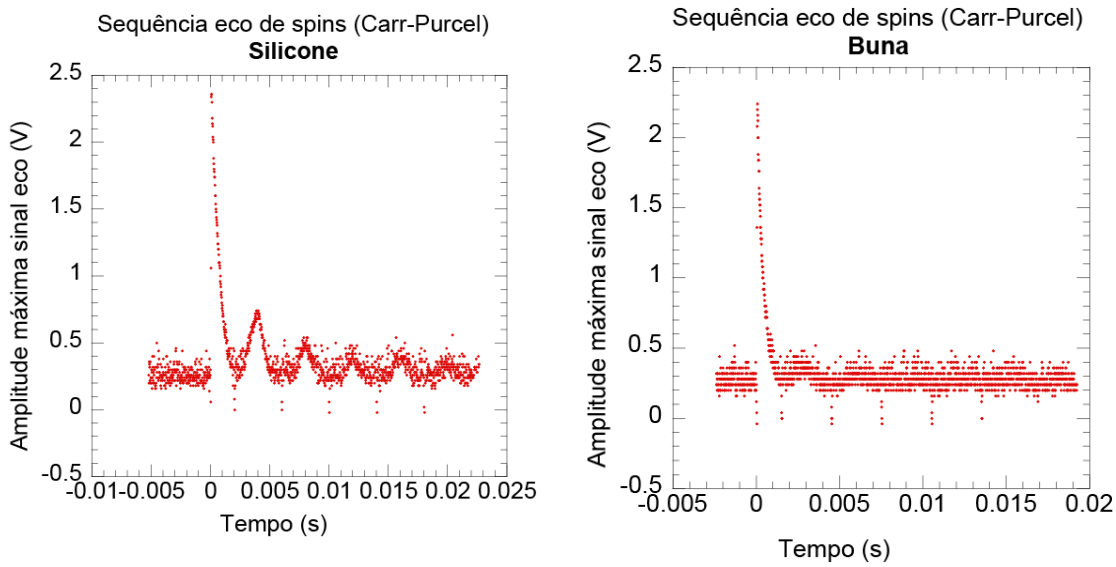


Fig. 5.8: Sequência Carr-Purcell para as amostras de silicone de elevada resistência e Buna-N, para um tempo entre impulsos respetivo de 0.02 e 0.0015 segundos.

5.2.3 Sinal de FID - T_2^*

A tabela 5.12 apresenta os resultados de T_2^* obtidos por ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ ao sinal de FID para cada amostra analisada.

Tabela 5.12: Valores obtidos para T_2^* por ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ ao sinal de FID obtido experimentalmente, para amostras sólidas com núcleos de ^1_1H.

Viscosidade $20°C$ (cP)	Método / Amostra	T_2^* (ms) FID $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$
0.72	Gordura de silicone CRC	4.90 ± 0.01
0.896	Gordura de silicone de alto vácuo	3.88 ± 0.02
0.95	Silicone de elevada resistência	0.611 ± 0.002
1.2-1.3	Buna-N	0.386 ± 0.002

Tal como foi verificado para as amostras líquidas estes valores são menores aos de T_2. A amostra de silicone de elevada resistência é a única em que ambos os valores apresentam a mesma ordem de grandeza. Notar que esta amostra, assim como a amostra de Buna-N, apresentam valores de relaxação muito pequenos uma vez que tratam de amostras sólidas semi-rígidas, caracterizadas por decaimentos ultra-rápidos. As amostras de gordura de silicone apresentam valores de T_2^* uma ordem de grandeza inferiores aos obtidos para T_2.

5.2.4 Cálculo de T_2'

Com base nos valores de T_2 e de T_2^* apresentados nas tabela 5.11 e 5.12, respetivamente, foi calculado o valor de T_2' pela expressão (5.3), à semelhança dos resultados para T_2' apresentados anteriormente. A tabela 5.13 apresenta os valores desta constante, utilizando os sinais obtidos em cada um dos métodos utilizados para a determinação de T_2.

Tabela 5.13: Valores calculados para T_2' para os diferentes valores de T_2 obtidos, para amostras sólidas com núcleos de ^1_1H.

Viscosidade $20°C$ (cP)	Método / **Amostra**	T_2' $(\boldsymbol{ms})$			
		Eco de Spin Simples	**Ecos múltiplos**		
			τ (s)	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
0.72	Gordura de silicone CRC	6.5	0.02	5.9	5.9
0.896	Gordura de silicone de alto vácuo	5.0	0.02	4.7	4.5

Da tabela 5.13 concluímos que foram obtidos idênticos valores de T_2' entre os diferentes métodos utilizados, para ambas as amostras. À semelhança do que foi realizado para amostras líquidas foi calculado o valor de ΔB_0, respeitando que as amostras em análise tratam de isocromáticos (ponto 5.2.5). Considerando os valores de T_2' obtidos com base na sequência Meiboom-Gill foi calculada a variação de campo magnético apresentando-se na tabela 5.14 os resultados obtidos.

Tabela 5.14: Valores calculados para a variação do campo magnético B_0, para amostras sólidas com núcleos de ^1_1H.

Viscosidade $20°C$ (cP)	Método / **Amostra**	$T_2' = \frac{2}{\gamma \Delta B_0}$, com $\gamma = 42.58 MHz/T$ e $\Delta\omega$ (Hz)	
		$\boldsymbol{T_2'}$ por Eco de Spin (MG)	$\Delta\boldsymbol{B_0}$ (μT)
0.72	Gordura de silicone CRC	5.9	7.96
0.896	Gordura de silicone de alto vácuo	4.5	10.44

Tal como obtido para as amostras líquidas estes valores são inferiores ao valor de mínima uniformidade de campo estabelecido pelo fabricante, de $0.5\ mT$ em $0.1\ cm^3$[13]. Face ao exposto todas as amostras foram adquiridas com máxima homogeneidade de campo.

5.2.5 Transformada de Fourier (FFT)

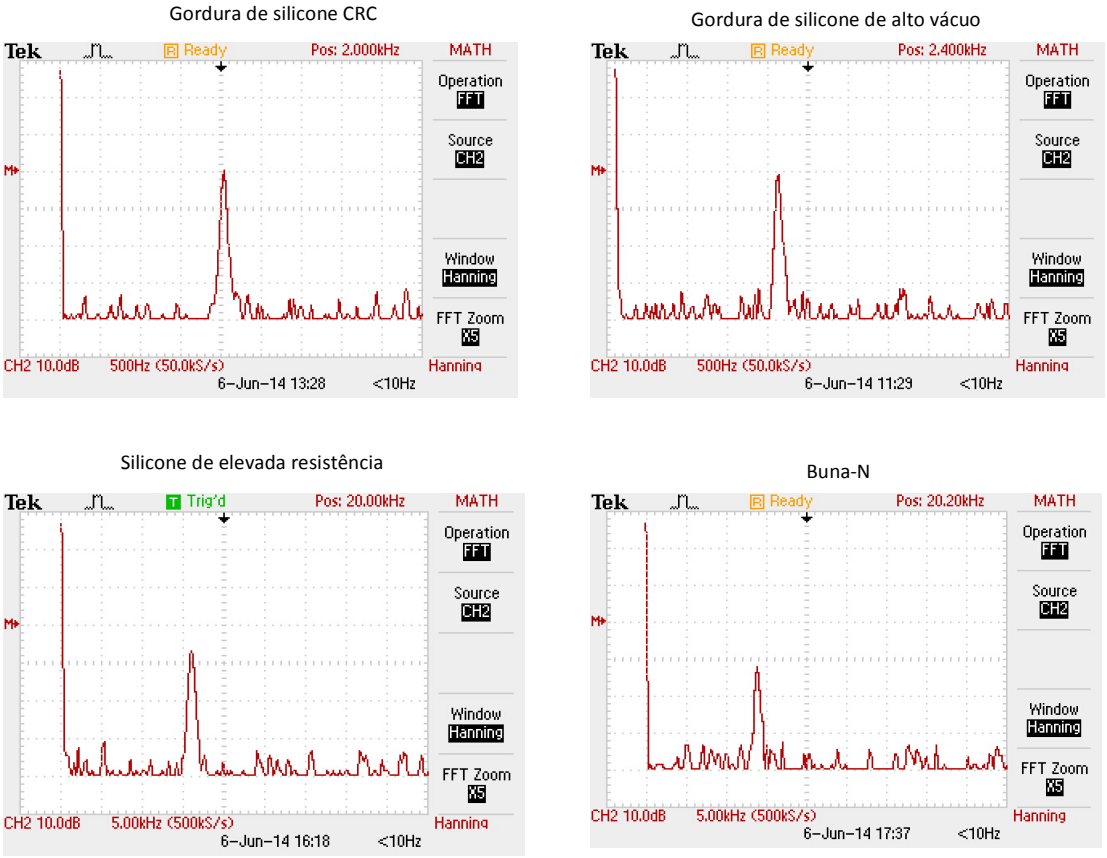


Fig. 5.9: Espetros de frequência por aplicação da transformada de Fourier, FFT, para diferentes amostras sólidas de núcleos de hidrogénio (fora de ressonância).

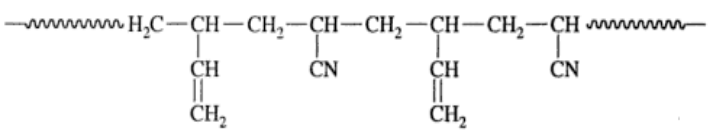
A figura 5.9 representa os espetros obtidos no osciloscópio por aplicação da transformada de Fourier aos sinais de RMN obtidos nas amostras sólidas contendo hidrogénio. Todos os espetros foram adquiridos sob as mesmas condições descritas para as amostras líquidas. Por análise da figura 5.9, verifica-se que todas as amostras sólidas constituídas por núcleos de ${}_{1}^{1}H$ apresentam apenas um estado equivalente, à semelhança do verificado para as amostras líquidas constituídas pelo mesmo tipo de núcleo. É valida a justificação anteriormente dada na interpretação dos espetros apresentados na figura 5.4, para a análise dos espetros obtidos. Na tabela 5.15 apresentam-se os valores de frequência correspondentes ao valor de cada pico observado no espetro de cada amostra.

Tabela 5.15: Valores de frequência obtidos para cada pico observado no espetro de frequências obtido por FFT, para as amostras sólidas de núcleos de $^{1}_{1}H$.

Amostra	Frequência (kHz)
Gordura de silicone CRC	2.05
Gordura de silicone de alto vácuo	2.05
Silicone de elevada resistência	16.03
Buna-N	14.06

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 5.15, verifica-se que as amostras de gordura de silicone apresentam um valor de pico em frequência de uma ordem de grandeza inferior em relação às amostras de silicone de elevada resistência e Buna-N. Tal como justificado anteriormente, a ocorrência de sinais a diferentes frequências revela-nos que o campo magnético experimentado por cada núcleo depende da situação desse núcleo na molécula [28]. A figura 5.10 apresenta as estruturas moleculares gerais para as moléculas de Buna-N e de Silicone.

a)



b)

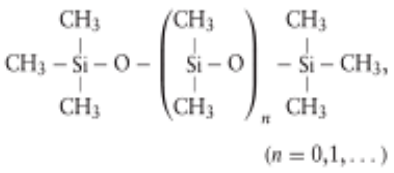


Fig. 5.10: Estrutura molecular: a) Buna-N [22]; b) Silicone [23].

A Buna-N, também designada de borracha de nitrilo-butadieno, é uma borracha sintética composta por unidades repetidas de estireno e monómeros de acrilonitrilo (CH_2=CH-C=N). Existem vários tipos de Buna-N, dependendo da percentagem de acrilonitrilo presente [23]. O silicone é um polímero orgânico, cuja fórmula química é $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, onde *n* é o número de unidades repetidas do monómero $[SiO(CH_3)_2]$. A sua molécula consiste num conjunto de cadeias formadas alternadamente por átomos de silício e de oxigénio [24]. Face às estruturas moleculares apresentadas para as amostras líquidas, verificamos que este tipo de amostra apresenta estruturas moleculares mais complexas. Em consequência da complexidade das estruturas moleculares ou devido à pequena diferença entre unidades isoméricas, a investigação de moléculas e macromoléculas no estado sólido requer boa resolução espectral [8,9]. As principais dificuldades da aplicação de RMN em sólidos são: alargamento do espetro devido às interações dipolares magnéticas; alargamento das linhas devido à anisotropia do desvio químico; e baixa sensibilidade devido aos tempos de relaxação spin-rede, T_1, serem mais longos. Os tipos

de interações referidos, que não se revelam nos espetros de líquidos isotrópicos, contem informação estrutural e dinâmica importante [25,26]. O espectrómetro utilizado neste trabalho não possui poder de resolução suficiente para o estudo detalhado deste tipo de amostras. Como exemplo prático, a figura 5.11 apresenta os espetros obtidos para amostras de água e de silicone de elevada resistência, adquiridos com janela retangular. De uma forma pouco precisa podemos verificar o aumento da largura do espetro em frequências traçando a linha de largura a meia altura do pico em frequência, de cada um dos espetros. Verificamos que, para a amostra de água, FWHM é da ordem de $500\ Hz$; e para o silicone de levada resistência, é da rodem de $15\ kHz$. Esta análise, ainda que pouco precisa, permite-nos evidenciar o alargamento do espetro em amostras sólidas face às amostras líquidas.

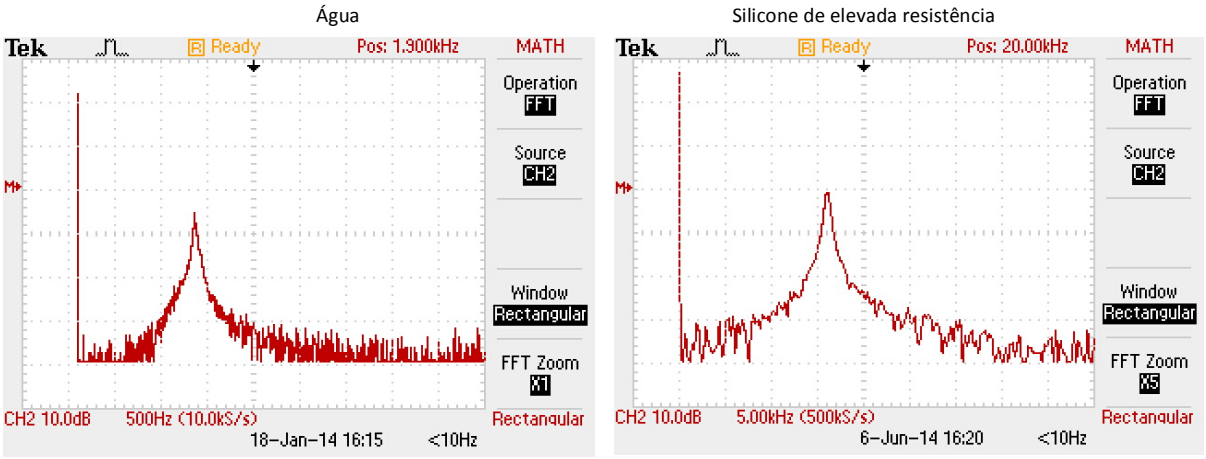


Fig. 5.11: Espetros de frequências por aplicação da Transformada de Fourier, FFT: água destilada e silicone de elevada resistência.

Nos sólidos as interações magnéticas entre núcleos e vizinhança são anisotrópicas, o mesmo é dizer que dependem da orientação relativa entre as moléculas e o campo magnético local. Estas interações determinam não só a largura dos picos espetrais como a sua posição, contendo os espetros informação importante sobre a geometria, estrutura e movimentos atómicos no sólido. Neste sentido, aliado ao desenvolvimento de espetroscopia de elevada resolução, têm sido desenvolvidas diferentes técnicas de aquisição, para controlo das diferentes e elevadas interações anisotrópicas entre núcleos por RMN, e para aumentar a relação sinal/ruído [8,27,28]. Na figura 5.12, apresentada na página seguinte, mostra-se um espetro de alta resolução correspondente a uma amostra de borracha de Polibutadieno, Buna-N.

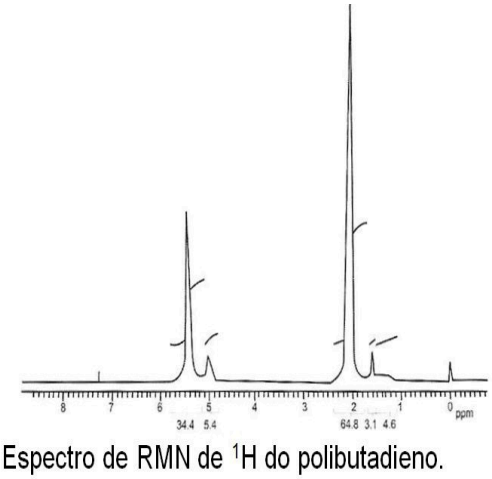


Fig. 5.12: Espetro de frequências de alta resolução de uma amostra de polibutadieno, Buna-N. Adaptado de [26].

5.3 Amostras líquidas com núcleos $^{19}_{9}F$

As amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}F$ analisadas correspondem a líquidos totalmente fluorados cujas propriedades são ideais para o seu uso como fluidos de transferência de calor em diversas indústrias: FC 70, FC 43, FC 770, HT 110, e PSF 1 $[29-32]$. Entre as amostras varia a densidade (g/cm^3) e a viscosidade (cSt). Nas tabelas apresentadas as amostras encontram-se por ordem crescente do valor de viscosidade (de cima para baixo). Para estas amostras foram calculados os diferentes tempos de relaxação e efetuada a análise espetral por aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio. Para as amostras líquidas contendo núcleos de $^{19}_{9}F$ não foram encontrados resultados bibliográficos comparativos.

5.3.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1

Na tabela 5.16 apresentam-se os valores de T_1 obtidos de acordo com os diferentes métodos, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5.

Tabela 5.16: Valores de T_1 obtidos para amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}F$, segundo os diferentes métodos.

		$\boldsymbol{T_1}$ $\boldsymbol{(ms)}$		
Viscosidade $25°C$ (cSt)	Método / **Amostra**	**Saturação Recuperação** $M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1})$	**Inversão Recuperação**	
			$M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$	$T_{null} = (ln\ 2)T_1$
0.75	PFS 1	906 ± 5	923 ± 6	887
0.77	HT 110	843 ± 3	850 ± 5	844
0.79	FC 770	932 ± 5	971 ± 1	938
2.5	FC 43	361.8 ± 0.8	376 ± 1	375
12	FC 70	127 ± 1	142 ± 1	115

Na figura 5.13, apresentada na página seguinte, encontra-se o gráfico dos valores de T_1 obtidos em função do valor de viscosidade, para todas as amostras analisadas.

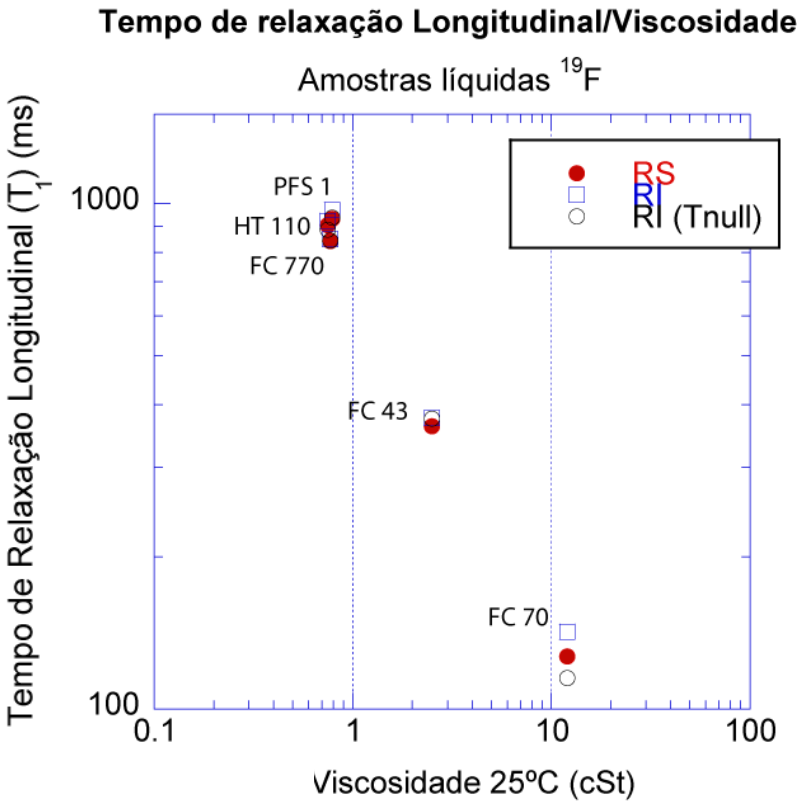


Fig. 5.13: Gráfico respeitante aos valores de relaxação longitudinal obtidos pelos diferentes métodos utilizados em função da viscosidade, para amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}F$. RS: sequência saturação-recuperação; RI: sequência inversão-recuperação.

Os valores de T_1 determinados para qualquer das amostras concordam entre si, independentement e do método utilizado. À semelhança do que foi verificado para as amostras líquidas com núcleos de $^{1}_{1}H$, verifica-se que quanto maior o valor de viscosidade da amostra, menor o valor de T_1. Para a amostra de FC 70, que apresenta maior valor de viscosidade, foi obtido um valor de T_1 cerca de nove vezes inferior às primeiras três amostras, PFS1, HT 110 e FC 770, de menor valor de viscosidade. Para estas amostras, PFS1, HT 110 e FC 770, o valor de T_1 é idêntico, uma vez que também se verifica uma proximidade entre os valores de viscosidade. A amostra de FC 43 apresenta um valor de T_1 sensivelmente três vezes menor em relação às três primeiras amostras, de menor valor de viscosidade, e três vezes superior à amostra de FC 70, de maior valor de viscosidade.

5.3.2 Tempo de relaxação transversal, T_2

A tabela 5.17 apresenta os valores de T_2 obtidos pelos diferentes métodos aplicados, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5.

Tabela 5.17: Valores de T_2 obtidos para amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}F$, segundo os diferentes métodos aplicados.

		$\boldsymbol{T_2\ (ms)}$			
		Eco de Spin Simples	**Ecos múltiplos**		
Viscosidade $25°C\ (cSt)$	Método / **Amostra**	$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	$\tau\ (s)$	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
				$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	
0.75	PFS 1	12.4 ± 0.3	0.01	11.9 ± 0.9	13 ± 1
0.77	HT 110	12.5 ± 0.2	0.01	12.4 ± 0.2	13 ± 1
0.79	FC 770	8.1 ± 0.2	0.01	9.1 ± 0.4	9 ± 1
2.5	FC 43	7.9 ± 0.4	0.006	6.1 ± 0.3	6.7 ± 0.9
12	FC 70	7.7 ± 0.2	0.006	4.6 ± 0.2	6.6 ± 0,4

Para as amostras líquidas com núcleos de flúor, a determinação do valor de T_2 por ajuste das expressões relativas a cada método aos resultados experimentais é difícil, dada a presença de diferentes frequências de precessão. As curvas obtidas por aquisição de eco de spins simples apresentam o seu decaimento modulado pela presença das diferentes frequências. Quanto às sequências de ecos múltiplos, dado que as amostras apresentam tempos de decaimento muito curtos, é difícil regular um tempo entre impulsos π suficientemente grande para que ocorra refasamento da magnetização e se obtenha um número de ecos suficiente para análise. As experiências realizadas com estas amostras foram repetidas várias vezes. A figura 5.14, apresentada na página seguinte, mostra os gráficos da sequência eco de spins simples. Notar que os gráficos não são apresentados à mesma escala para que seja perceptível a interferência das diferentes frequências de precessão na leitura dos valores de amplitude máxima de sinal ao longo da curva de decaimento de cada amostra.

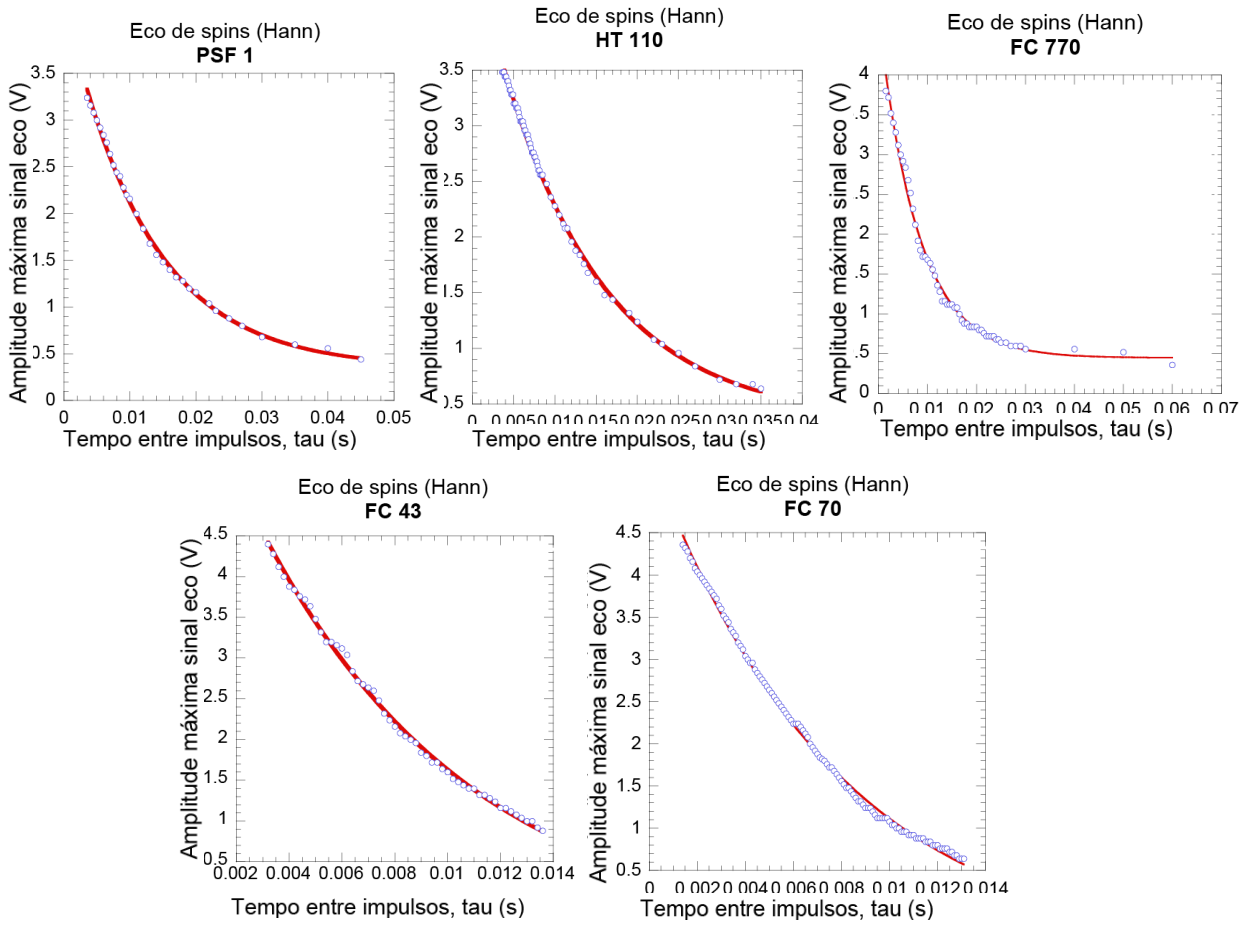


Fig. 5.14: Sequência eco de spins simples para determinação de T_2. Em todos os gráficos apresentados a curva a vermelho foi obtida através do ajuste da equação $M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$ aos resultados experimentais.

A figura 5.15 apresenta o gráfico relativo à variação dos valores de T_2 obtidos em função do valor de viscosidade para cada amostra.

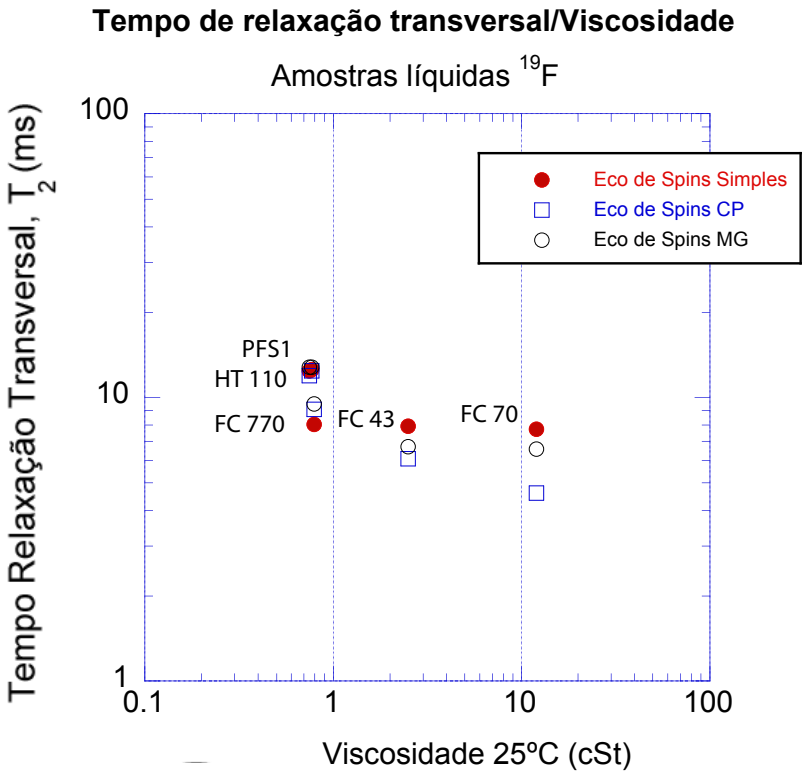


Fig. 5.15: Gráfico respeitante aos valores de relaxação transversal obtidos pelos diferentes métodos utilizados em função da viscosidade, para amostras líquidas de núcleos de $^{19}_{9}F$.

Reportando aos valores da tabela 5.17 e analisando a figura 5.15, de forma geral, com o aumento do valor da viscosidade da amostra verifica-se decréscimo do valor de T_2, resultado já justificado na análise das amostras anteriores. Apesar de HT 110 e FC 770 apresentarem valores de viscosidade muito próximos, apresentam valores de T_2 muito diferentes dada a presença de diferentes frequências de precessão em ambas as amostras. Tal como justificado para as amostras de protões, a sequência Carr-Purcell apresenta sempre menor valor de T_2 face a Meiboom-Gill.

5.3.3 Sinal de FID - T_2^*

A figura 5.16 apresenta os gráficos relativos aos sinais de FID para todas as amostras líquidas constituídas por núcleos de flúor.

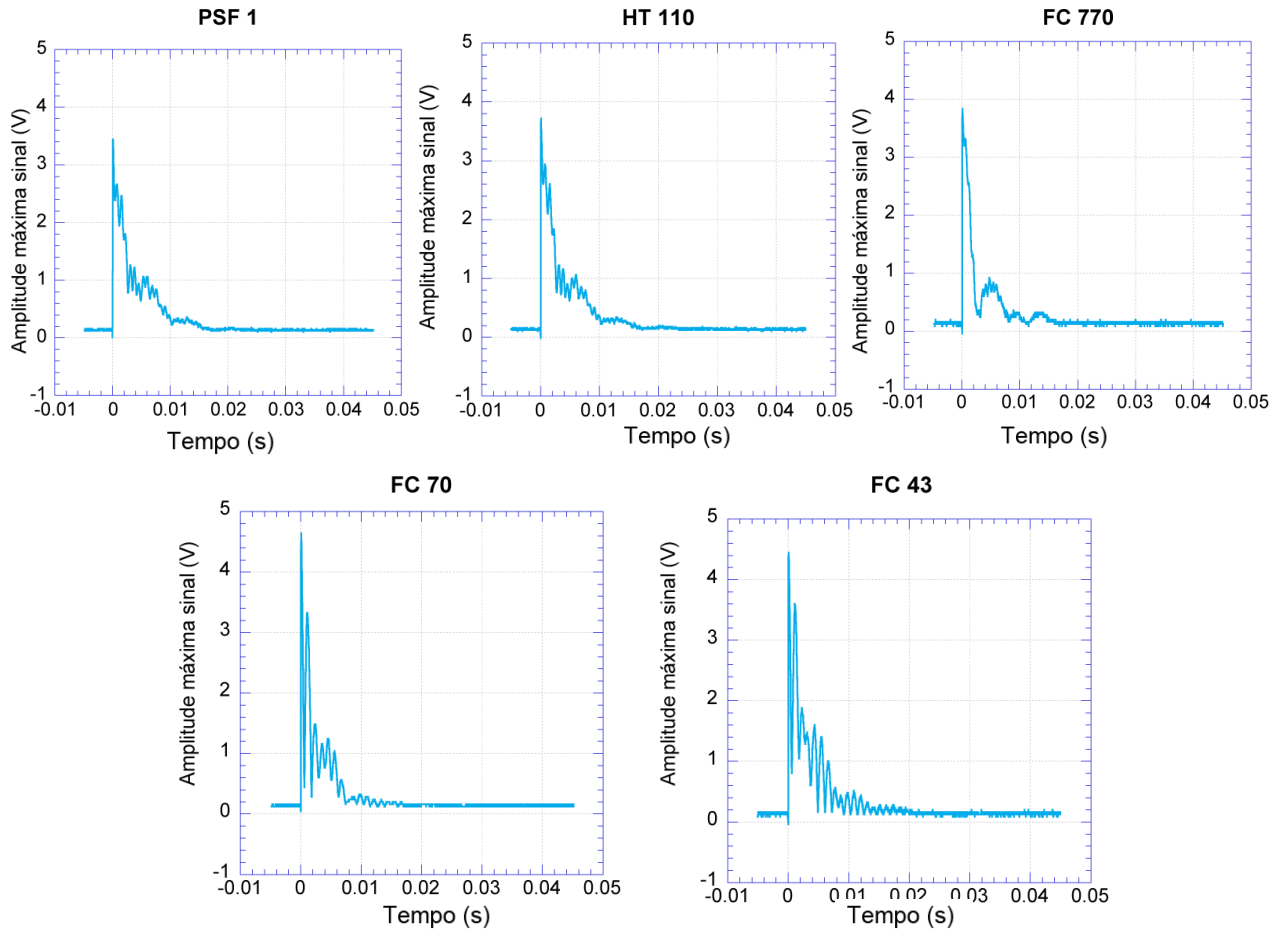


Fig. 5.16: Sinal de FID para as amostras constituídas por núcleos de $^{19}_{9}F$.

Por análise da figura 5.16, verificamos que todas as amostras líquidas contendo núcleos de $^{19}_{9}F$ não apresentam uma curva de decaimento regular. É evidente, assim, a presença de diferentes frequências de precessão que moldam a curva de decaimento. Dado este fato, é difícil a extração do valor de T_2^*. Realizando a transformada de Fourier deste sinal é possível determinar o espetro de frequências, identificando o número de estados inequivalentes presentes na molécula, correspondentes às diferentes frequências de precessão. Todas as amostras apresentam um tempo muito curto de decaimento (entre $0.02 \text{ a } 0.03s$) comparativamente às amostras líquidas contendo núcleos de $^{1}_{1}H$. Dado que não foi possível determinar T_2^*, não foi efetuado o cálculo de T_2'. Mesmo que fosse possível determinar T_2' o cálculo de ΔB_0 pela expressão $T_2' = 2/\gamma \Delta B_0$ não era aplicável dada a presença de vários isocromáticos em todas as amostras.

5.3.4 Transformada de Fourier (FFT)

Na figura 5.17 são apresentados os espetros de frequências respeitantes a amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}F$, obtidos fora de ressonância, como abordado para as amostras líquidas com núcleos de $^{1}_{1}H$.

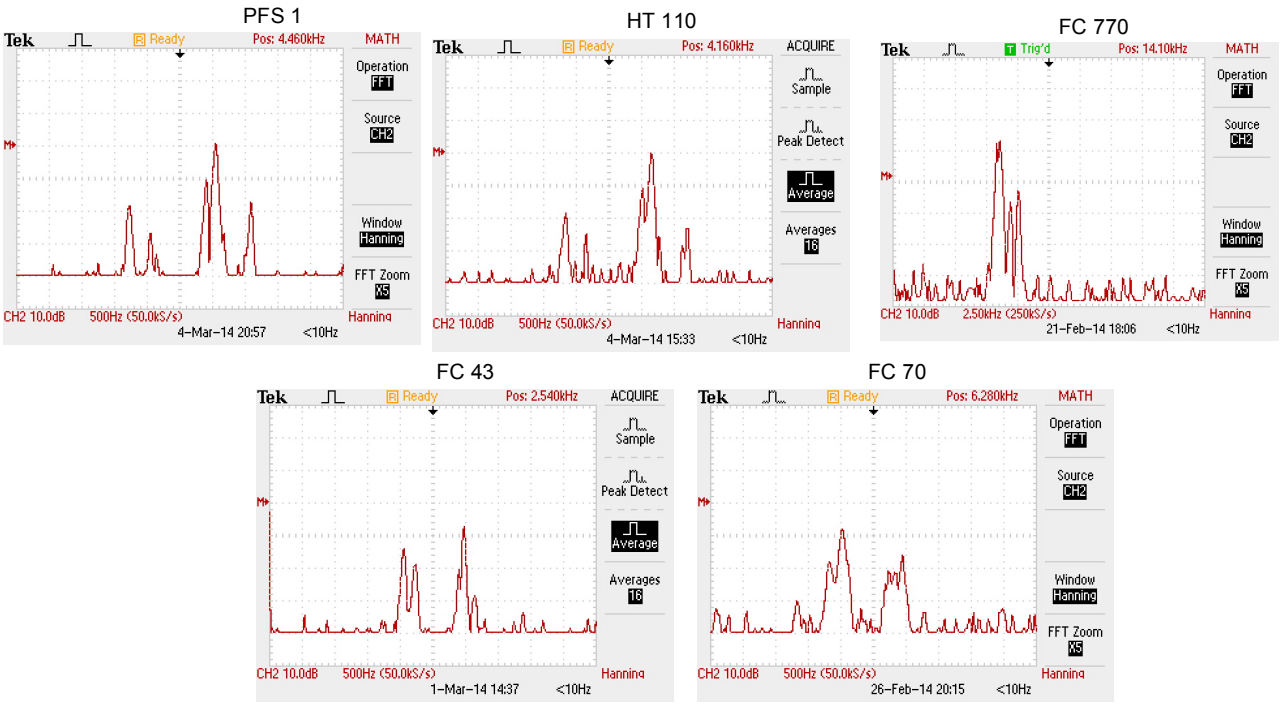


Fig. 5.17: Espetros de frequência por aplicação da transformada de Fourier, FFT, para diferentes amostras líquidas com núcleos de $^{19}_{9}F$ (fora de ressonância).

Todos os espetros apresentam mais que um pico de resposta em frequência, o que significa que todas as amostras são constituídas por mais de um estado inequivalente. Comparando os espetros com a figura 5.16, onde figura o sinal de FID correspondente a cada amostra, há coincidência do número de estados inequivalentes com os diferentes níveis de amplitude de sinal detetados aquando da relaxação. Na tabela 5.18 apresentam-se alguns valores de frequência correspondentes ao valor de alguns picos observados no espetro de cada amostra.

Tabela 5.18: Valores de frequência obtidos para cada pico observado no espetro de frequências obtido por FFT, para as amostras líquidas de núcleos de $^{19}_{9}F$.

Amostra	**Frequência (kHz)**	**Frequência (kHz)**	**Frequência (kHz)**	**Frequência (kHz)**	**Frequência (kHz)**
PFS 1	3.67	3.99	4.86	5.01	5.55
HT 110	3.51	3.79	4.69	4.81	5.35
FC 770	9.86	10.11	10.48	11.59	-
FC 43	2.09	2.24	2.93	3.01	3.18
FC 70	5.59	5.79	6.51	6.53	6.73

Segundo a tabela 5.18, à exceção da amostra de FC 770, onde foram identificados apenas quatro picos de frequência, para as restantes amostras foram obtidos cinco valores de frequência. Cada pico de frequência identificado corresponderá a um possível estado equivalente do flúor para as diferentes amostras. Contudo esta análise é pouco precisa uma vez que o espectrómetro utilizado não tem resolução suficiente para uma análise correta. Ao analisarmos os espetros da figura 5.17 verificamos facilmente que existem e foram identificados picos de frequência que correspondem a dupletos ou tripleos de picos de frequência. Dada a pouca resolução do espectrómetro, é mais correto interpretar, por exemplo para a amostra de FC 70, que pelo espetro obtido são identificados pelo menos dois estados iniquivalentes, ou possivelmente cinco. Relembrar que o número de estados inequivalentes é dependente do ambiente químico estrutural em que os núcleos magnéticos se encontram na molécula.
A figura 5.18 ilustra as fórmulas químicas para as amostras de FC43 e HT 110.

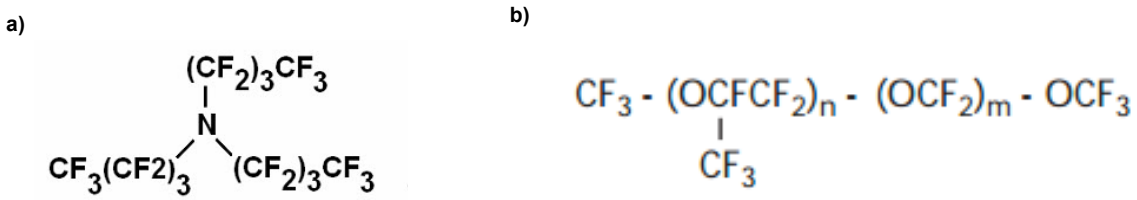


Fig. 5.18: Fórmulas químicas: a) FC 43 [33]; b) HT 110 [29].

Todas as amostras analisadas pertencem à família dos fluorocarbonos, fluorocarbonetos ou fluoretos de carbono. Trata-se de compostos organofluorados que contêm apenas átomos de carbono e flúor, com ligações covalentes F-C. Apesar de pertencerem à mesma família, cada molécula apresenta estrutura molecular distinta. A amostra de FC 43 apresenta a fórmula química $(CF_3(CF_2)_3)_3N$), sendo especificamente designada de Perfluorotributilamina. Segundo o fabricante, o composto primário é formado por 12 átomos de carbono [30]. A amostra de FC 70 apresenta a fórmula química $(CF_3(CF_2)_4)_3N$), sendo especificamente designada por Perfluorotripentilamina. O composto primário é formado por 15 átomos de carbono [31]. A amostra de FC 770 é também de um composto perfluorado de n-alquil morfolinhas, C=1-3 [32]. É conhecido pelos fornecedores das amostras com PSF1 e HT 110, em que ambas apresentam a mesma fórmula molecular: $CF_3[(O\text{-}CF\text{-}CF_3\text{-}CF_2)_n\text{-}(O\text{-}CF_2)_m]\text{-}O\text{-}CF_3$, tendo o mesmo nome químico: propano, 1,1,2,3,3,3-hexafluor, oxidrizado, polimerizado [29].

5.4 Amostras sólidas com núcleos $^{19}_{9}F$

No que respeita a sólidos contendo núcleos de flúor, foi analisada apenas uma amostra, Politetrafluoretileno - Teflon.

5.4.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1

Na tabela 5.19 encontra-se o valor de T_1 obtido para os diferentes métodos aplicados, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5.

Tabela 5.19: Valores de T_1 obtidos para a amostra de Teflon, segundo os diferentes métodos aplicados.

		$\boldsymbol{T_1\ (ms)}$		
Densidade (g/cm^3)	Método / **Amostra**	**Saturação Recuperação** $M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1})$	**Inversão Recuperação**	
			$M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$	$T_{null} = (ln\ 2)T_1$
2.16	Teflon	123 ± 2	135 ± 2	93.78

Apesar do valor obtido por T_{null} ser uma ordem de grandeza inferior, o seu valor é próximo do obtido pelos outros métodos. Comparativamente à análise das amostras líquidas com núcleos de flúor, o Teflon apresenta um valor de T_1 muito inferior. Existe apenas uma amostra, FC 70, cujo valor de T_1 é muito semelhante ao do Teflon. Notar que, tratando-se o Teflon de uma amostra também descrita como semi-rígida, é normal que apresente valores de tempos de relaxação curtos face ao já descrito aquando da análise das amostras sólidas contendo núcleos de $^{1}_{1}H$.

5.4.2 Tempo de relaxação transversal, T_2

A figura 5.19, apresentada na página seguinte, ilustra duas imagens obtidas no osciloscópio correspondendo o sinal a azul ao sinal de saída do sistema detetor de fase, especificamente o sinal I, e o sinal a amarelo ao sinal de saída da função envolvente. Ambas as imagens representam uma sequência de eco de spins, variando entre elas o tempo entre impulsos, sendo de $100\mu s$, à esquerda; e $200\mu s$ à direita. Estes valores correspondem aos valores mínimos programáveis pelo PS2-B. Analisando a figura, verificamos: que um intervalo entre impulsos de $100\mu s$ não é suficientemente grande para que ocorra total decaimento do sinal de FID; e que usando um tempo entre impulsos de $200\mu s$ não se produz qualquer sinal de eco. Por tal, para a amostra de Teflon não é possível a determinação de T_2 por nenhum dos três métodos utilizados.

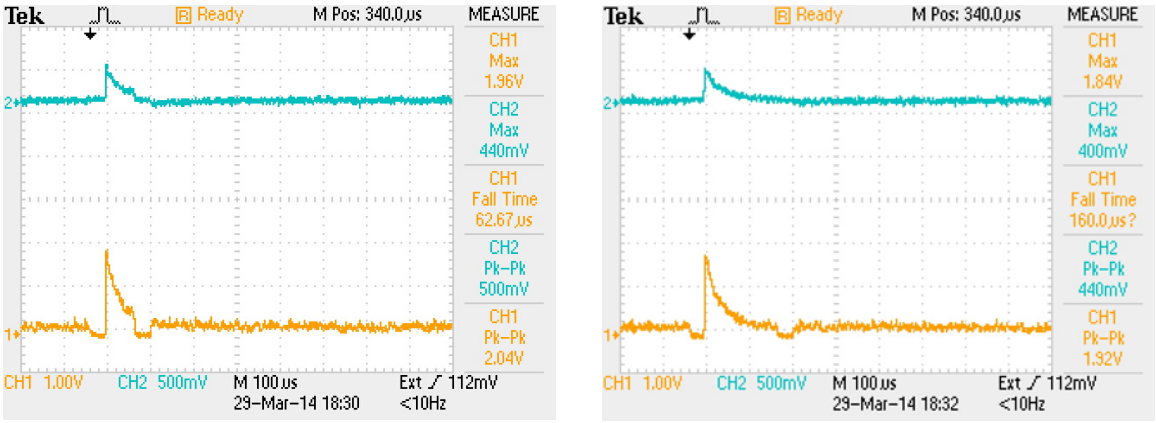


Fig. 5.19: Exemplo de uma sequência de eco de spins para uma amostra de Teflon. Esquerda: $\tau = 0.0001\ s$; Direita: $\tau = 0.0002\ s$. Em ambas as imagens: a azul está identificado o sinal I, da saída do sistema detetor de fase; a amarelo está identificado o sinal de saída da função envolvente.

5.4.3 Sinal de FID - T_2^*

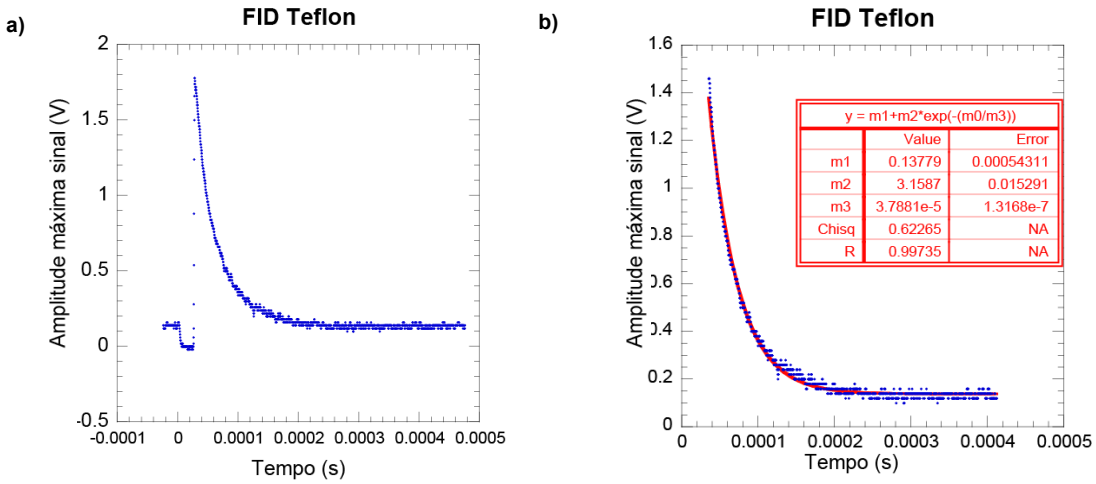


Fig. 5.20: a) Sinal de FID para a amostra de Teflon; b) Sinal de FID com representação a vermelho da curva para determinação de T_2^*, curva obtida através do ajuste da equação $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ aos resultados experimentais;

A figura 5.20 (a) mostra o sinal de FID adquirido respeitante à amostra de Teflon, e na figura 5.20 (b) apresenta-se o resultado do ajuste da função $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ ao sinal de FID para cálculo de T_2^* (como referido no capítulo 4, secção 4.5). O valor de T_2^* obtido foi de $38\mu s$. Comparando este valor com os obtidos para as amostras sólidas com núcleos de ^1_1H, verificamos que este é menor em uma ordem de grandeza face ao valor das amostras de silicone de elevada resistência e de Buna-N (de valor T_2^* de 611 e $386\mu s$ respetivamente). Este fato é expectável uma vez que se

trata de uma amostra sólida, com T_2 muito curto. Uma vez que a medida de T_2^* em líquidos (contendo núcleos de ^1_1H) foi em média de $\approx 4ms$, e em sólidos semi-rígidos (contendo núcleos de ^1_1H ou $^{19}_9F$) foi de $\approx 345\,\mu s$, podemos afirmar que esta variação deve-se ao material e não às inomogeneidades associadas ao equipamento.

Para estas amostras, T_2 é muito curto ($< 0.5\,ms$), o valor de T_2^* aproxima-se do valor de T_2.

5.4.4 Transformada de Fourier (FFT)

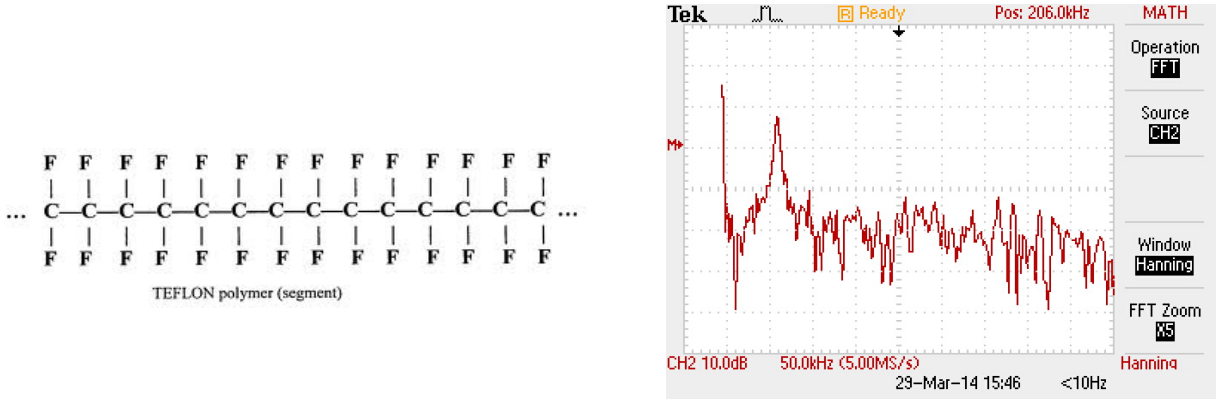


Fig. 5.21: Esquerda: Fórmula estrutural do Teflon [34]. Direita: Espetro de frequência por aplicação da transformada de Fourier, FFT, para a amostra de Teflon (fora da condição de ressonância).

Na figura 5.21 à esquerda apresenta-se a fórmula estrutural do Teflon. O Teflon, de designação química polietrafluoretileno é um polímero constituído por uma cadeia de átomos de carbono, ligados entre si por ligações covalentes simples. Cada átomo de carbono na cadeia forma duas ligações com dois átomos de flúor, respectivamente [36]. À direta na figura 5.21 é apresentado o espetro de frequências obtido por FFT para a amostra de Teflon. Verifica-se que o espetro obtido apresenta apenas um pico de resposta em frequência, tal como observado para as amostras líquidas de protões. O valor em frequência do pico observado no espetro é de $65.92\,KHz$. A existência de apenas um pico, significa que, para a resolução do equipamento utilizado, apenas se encontra presente um estado inequivalente na amostra de Teflon. É válido, na interpretação deste resultado, o que foi descrito aquando das amostras sólidas contendo protões. O valor de FWHM para o Teflon é da ordem de $50\,kHz$ (valor superior ao obtido comparativamente para a água, tal como esperado).

5.5 Tecidos biológicos – suíno

O sistema PS2-B permite o estudo do sinal RMN proveniente de tecidos biológicos, uma vez que os diferentes órgãos contêm abundantemente hidrogénio. A sua concentração é diferente de tecido para tecido, tendo sido, por isso, analisadas neste trabalho amostras de músculo cardíaco, de fígado e de gordura de suíno. A escolha do animal deve-se ao fato de ser o que apresenta composição tecidular mais semelhante à dos tecidos humanos. As amostras foram recolhidas e analisadas sem conhecimento do intervalo de tempo desde a morte do animal até à análise dos tecidos. Os resultados entre tecidos são comparados diretamente com os valores para os tecidos humanos, para o mesmo campo $0.5T$ [5]. Para todas as amostras, foi feita a mesma análise das amostras anteriores: cálculo dos tempos de relaxação, e análise espetral por aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio.

5.5.1 Tempo de relaxação longitudinal, T_1

Na tabela 5.20 apresentam-se os valores de T_1 obtidos, de acordo com os diferentes métodos, como referido e exemplificado no Capítulo 4, seção 4.5. Na mesma tabela à esquerda são apresentados os valores de T_1 tabelados para o tecido humano [5].

Tabela 5.20: Valores de T_1 obtidos para as amostras de tecidos biológicos segundo os diferentes métodos aplicados. Valores de tecido humano adaptados de [5].

$\boldsymbol{T_1\ (ms)}$		$\boldsymbol{T_1\ (ms)}$		
Tecido Humano $(0.5\ T)$	Método / **Amostra**	**Saturação Recuperação** $M_z(t) = M_z^0(1 - e^{-t/T_1})$	**Inversão Recuperação** $M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$	$T_{null} = (ln\ 2)T_1$
580 ± 9	Músculo cardíaco	598 ± 2	591 ± 14	577
330 ± 7	Fígado	191 ± 1	205 ± 4	194
210 ± 6	Gordura	180 ± 1	182 ± 3	144

Por análise da tabela 5.20, verificamos que os valores de T_1 são concordantes entre os diferentes métodos, à exceção da gordura. Neste caso, pelo método T_{null} é obtido um valor menor (respeitando-se no entanto a mesma ordem de grandeza entre os valores comparados). O músculo cardíaco é o que apresenta maior valor de T_1, cerca de cinco vezes superior aos valores das restantes amostras, apresentando a gordura e o fígado valores muito próximos. Exceto para o fígado, os valores obtidos são concordantes com os descritos na literatura para um campo

magnético de $0.5\ T$. Dada a sua consistência, o fígado é sujeito a maior deterioração aquando da preparação da amostra o que pode justificar a discrepância entre os resultados obtidos neste trabalho e os publicados. No entanto, os valores obtidos são superiores aos da gordura e inferiores aos do músculo cardíaco, como se verifica na bibliografia.

5.5.2 Tempo de relaxação transversal, T_2

Na tabela 5.21 apresentam-se os valores de T_2 obtidos de acordo com os diferentes métodos, como referido e exemplificado no Capítulo 4, secção 4.5. Na mesma tabela à esquerda são apresentados os valores de T_1 tabelados para o tecido humano [5].

Tabela 5.21: Valores de T_2 obtidos para as amostras de tecidos biológicos segundo os diferentes métodos aplicados. Valores de tecido humano adaptados de [5].

$T_2\ (ms)$		$T_2\ (ms)$			
		Eco de Spin Simples	**Ecos múltiplos**		
Tecido humano $(0.5\ T)$	Método / **Amostra**	$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	$\tau\ (s)$	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
				$M_{xy}(TE) = M_0 e^{-TE/T_2}$	
57 ± 16	Músculo cardíaco	27.2 ± 0.2	0.02	29 ± 2	30 ± 2
43 ± 14	Fígado	15.9 ± 0.2	0.015	15 ± 2	15 ± 2
84 ± 36	Gordura	23.6 ± 0.5	0,01	20.2 ± 0.7	27 ±1

Os resultados apresentados na tabela 5.21, obtidos através de diferentes métodos, são concordantes entre si. Novamente verifica-se que os valores obtidos pela sequência Carr-Purcell são inferiores aos da sequência Meiboom-Gill. Comparativamente aos valores de T_2 descritos na bibliografia, todos os valores obtidos são inferiores ao esperado.

Como descrito no Capítulo 4, o processo de relaxação deriva de múltiplos componentes, pelo que a descrição por uma função mono-exponencial é apenas uma aproximação grosseira. Assim, os tempos de relaxação indicados pela bibliografia, quer para T_1 quer para T_2, só representam valores médios ponderados de todo um espectro de funções exponenciais, que caracterizam o comportamento de relaxamento de protões em diferentes células e compartimentos tecidulares entre os quais a troca de água é lenta. No entanto, no intervalo de tempo relevante para a imagem por ressonância magnética, os processos de relaxação da maior parte dos tecidos podem ser aproximados bastante bem por uma única função exponencial. Uma exceção é a gordura contendo tecidos de origem diferente, tal como o tecido subcutâneo gordo ou medula óssea. Neste caso deve ser considerada a aproximação a pelo menos duas funções exponenciais para a determinação dos tempos de relaxação observados [5].

5.5.3 Sinal de FID - T_2^*

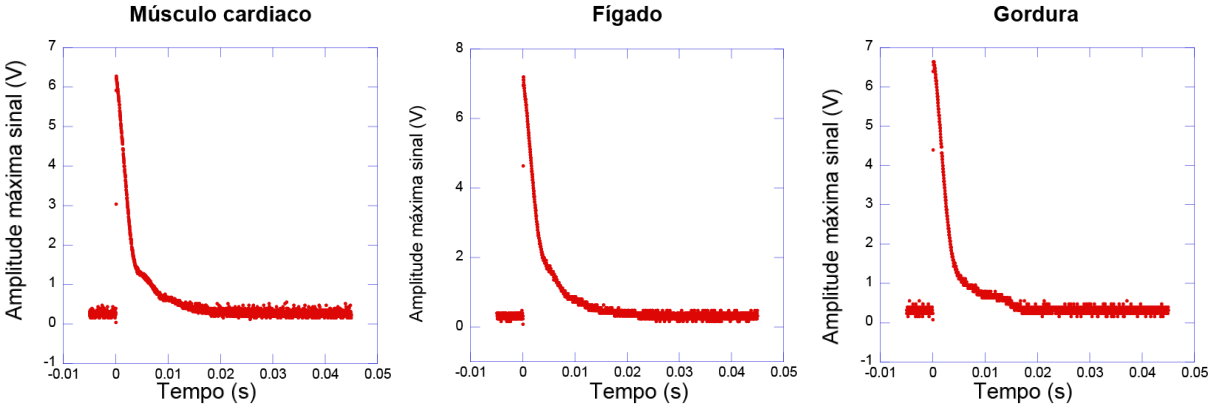


Fig. 5.22: Sinal de FID para as amostras de tecidos biológicos.

A figura 5.22 apresenta o sinal de FID respeitante a cada amostra de tecido biológico analisada. Para todas as amostras analisadas verifica-se distorção da cauda do sinal, provável dependência da existência de mais que uma frequência de precessão à semelhança das amostras líquidas constituídas por $^{19}_{9}F$. Por ajuste da função de decaimento, $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$, às curvas experimentais, foram obtidos os valores de T_2^* apresentados na tabela seguinte, tabela 5.22.

Tabela 5.22: Valores obtidos para T_2^* por ajuste da expressão $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$ ao sinal de FID obtido experimentalmente, para amostras de tecido biológico.

	T_2^* (ms)
	FID
Método / **Amostra**	$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2^*}$
Músculo cardíaco	4.35 ± 0.02
Fígado	3.431 ± 0.001
Gordura	2.04 ± 0.01

À semelhança das amostras líquidas com protões, estes valores temporais são muito mais curtos quando comparados com T_2. Para os tecidos biológicos, T_2^* e T_2 diferem em uma ordem de grandeza. Tal justifica-se pela interferência dos efeitos de não-homogeneidade do campo magnético, de desvio químico, de gradientes e de difusão. Não foram encontrados valores bibliográficos comparativos para T_2^*.

5.5.4 Cálculo de T_2'

Com base nos dados até agora expostos foi calculado o valor de T_2', segundo a expressão (5.3), tal como efetuado para as amostras anteriormente analisadas. A tabela 5.23 apresenta os valores de T_2' para cada um dos métodos de cálculo de T_2.

Tabela 5.23: Valores calculados para T_2' para os diferentes valores de T_2 obtidos, para amostras de tecidos biológicos.

	T_2' $(\boldsymbol{ms})$			
Método / **Amostra**	**Eco de Spin Simples**	**Ecos múltiplos**		
		$\tau\ (s)$	**Eco de Spin (CP)**	**Eco de Spin (MG)**
Músculo cardíaco	5.1	0.02	5.0	5.0
Fígado	4.3	0.015	4.4	4.4
Gordura	2.2	0,005	2.2	2.1

Analisando a tabela para todos os valores de T_2, foram obtidos idênticos valores de T_2' entre os diferentes métodos de medição utilizados. A gordura foi a amostra que apresentou menor valor de T_2'. Pelos sinais de FID apresentados na secção 5.5.3 anterior, onde se verifica a possível existência de mais de uma frequência de precessão, não é correto o cálculo de ΔB_0 como realizado para as amostras líquidas com protões. Analisando os espetros de frequências obtidos por transformada de Fourier no ponto 5.5.5 seguinte, confirma-se este fato, invalidando-se assim o cálculo de ΔB_0 pela expressão: $T_2' = 1/\gamma \Delta B_0$.

5.5.5 Transformada Fourier (FFT)

Na página seguinte a figura 5.23 apresenta os espetros de frequência obtidos para as diferentes amostras através da aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio. Em todas as amostras se verifica pelo menos a existência de dois picos de frequência, o que significa que para o sinal adquirido houve contribuição de pelo menos duas frequências de precessão. No entanto existe em todas as amostras a contribuição dominante de uma frequência. Notar que a análise foi realizada em tecido não vivo sem conhecimento do intervalo de tempo entre a morte do animal e análise dos tecidos, e há sempre destruição parcial do tecido aquando da preparação da amostra. Tais fatores podem justificar a presença de mais de uma frequência de precessão.

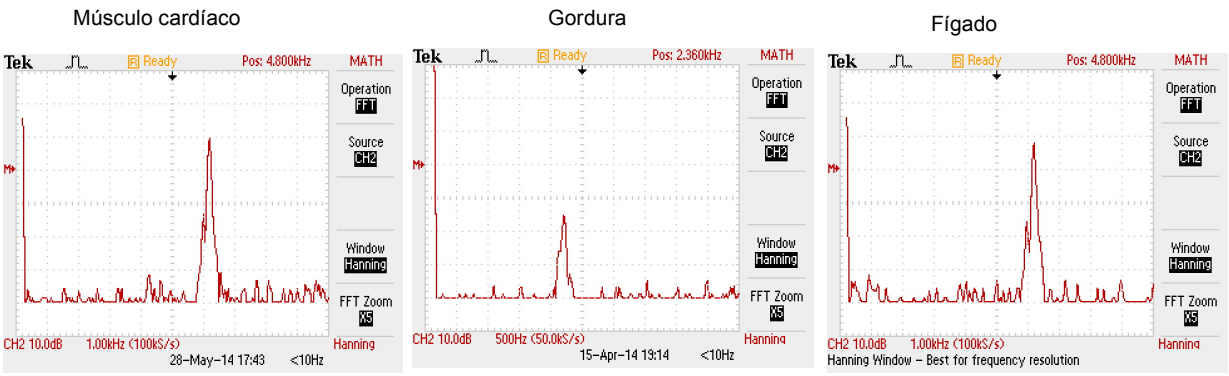


Fig. 5.23: Espetros de frequências por aplicação da Transformada de Fourier, FFT, para amostras de tecidos biológicos (fora de ressonância).

Na tabela 5.24 são apresentados os valores de frequência obtidos para cada pico observado no espetro de cada amostra. Como referido aquando da interpretação dos espetros das amostras líquidas com núcleos de flúor, na seção 5.3.4 deste capítulo, a resolução do espectrómetro utilizado não nos permite uma análise rigorosa destes resultados.

Tabela 5.24: Valores de frequência obtidos para cada pico observado no espetro de frequências obtido por FFT, para as amostras de tecidos biológicos.

Amostra	**Frequência** (kHz)	**Frequência** (kHz)
Músculo cardíaco	5.82	6.02
Fígado	1.99	2.07
Gordura	5.77	6.02

5.6 Difusão molecular

A determinação do coeficiente de difusão foi feita para uma amostra de ciclohexano através do método descrito no Capítulo 4, secção 4.6.

1. Determinação do gradiente de campo

A figura 5.24 apresenta um gráfico do valor do logaritmo do sinal em função da ordem do impulso, utilizando uma sequência de Carr-Purcel. Através deste gráfico é determinado o valor de gradiente de campo aplicado aquando das experiências. Este valor foi determinado para três diferentes valores de gradiente (especificados pelo parâmetro y do botão de controlo do equipamento), correspondentes a diferentes valores de tensão na resistência de medição da intensidade de corrente nas bobinas de gradiente: $\mathrm{y}_1{=}2.1$, correspondente a uma tensão de $400\ \mathrm{mV}$; $\mathrm{y}_2{=}2.3$, correspondente a uma tensão de $440\ \mathrm{mV}$; e $\mathrm{y}_3{=}1.9$, correspondente a uma tensão de $360\ \mathrm{mV}$. Para um campo homogéneo o valor do parâmetro do gradiente foi de $\mathrm{y}_\mathrm{H}{=}2.03$, correspondente a uma tensão de $400\ \mathrm{mV}$. Tendo por base o valor de difusão da água, tabelado para $20℃$, foram obtidos os seguintes valores de gradiente: $\mathrm{G}_1{=}\mathrm{G}_2{=}0.0095\ T\cdot m^{-1}$; e $\mathrm{G}_3{=}0.0094\ T\cdot m^{-1}$, com um erro de $0.00005\ T\cdot m^{-1}$. Para o posterior cálculo do coeficiente de difusão foi assumido o valor $G{=}0.0095\ T\cdot m^{-1}$. A figura 5.24, apresentada na página seguinte, respeita especificamente a uma sequência Carr-Purcel adquirida com gradiente de campo y_2, indicando-se a vermelho a curva resultante do ajuste da função $M_{xy}(t) = M_0 e^{[(-\gamma^2 G^2 D t^3)/12]}$ aos resultados experimentais. Na expressão t representa o tempo entre impulsos.

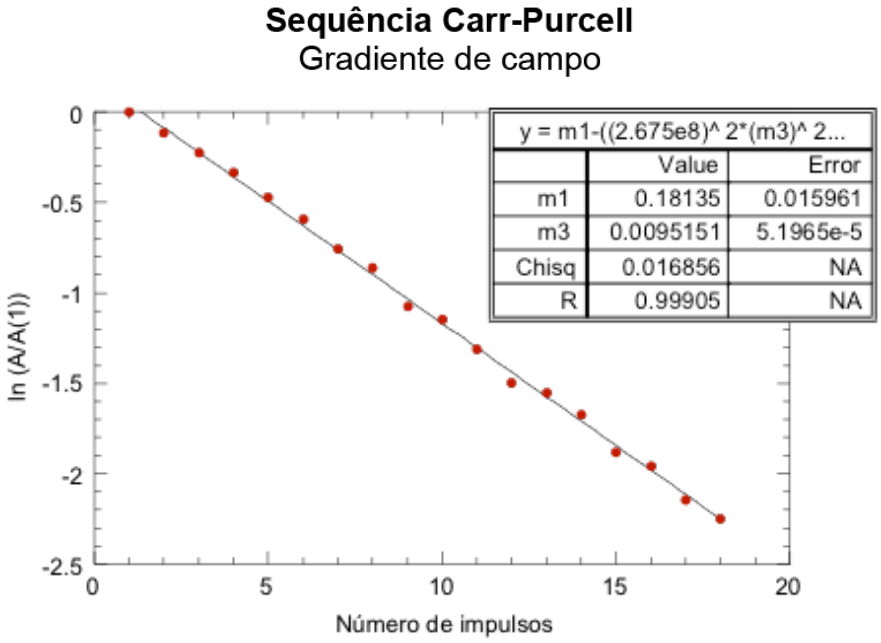


Fig. 5.24: Sequência Carr-Purcell para uma amostra de água destilada com variação do gradiente y. Determinação do valor de gradiente de campo aplicado por ajuste da função $M_{xy}(t) = M_0 e^{[(-\gamma^2 G^2 D t^3)/12]}$ aos resultados experimentais, considerando o valor do gradiente y2. A/A(1) corresponde ao valor de amplitude máxima de cada sinal de eco de spin normalizado à amplitude do primeiro sinal de eco de spin.

2. Determinação do coeficiente de difusão do ciclohexano

A determinação do coeficiente de difusão do ciclohexano foi feita com uma sequência Carr-Purcell, com o seguinte valor do parâmetro do gradiente: $y_{2'}=2.5$, correspondente a uma tensão de $440\ \mathrm{mV}$, igual ao valor utilizado para a determinação do valor do gradiente de campo. O gráfico da figura 5.25 mostra o logaritmo do sinal em função da ordem do impulso, e o ajuste da função usada anteriormente aos resultados experimentais. Para este ajuste, foi introduzido na expressão o valor de G determinado anteriormente através da calibração com a água, e colocado D como variável incógnita.

Foi obtido um valor de coeficiente de difusão de $2.55\times10^{-9} \pm 5.17\times10^{-11}\ m^2 s^{-1}$.

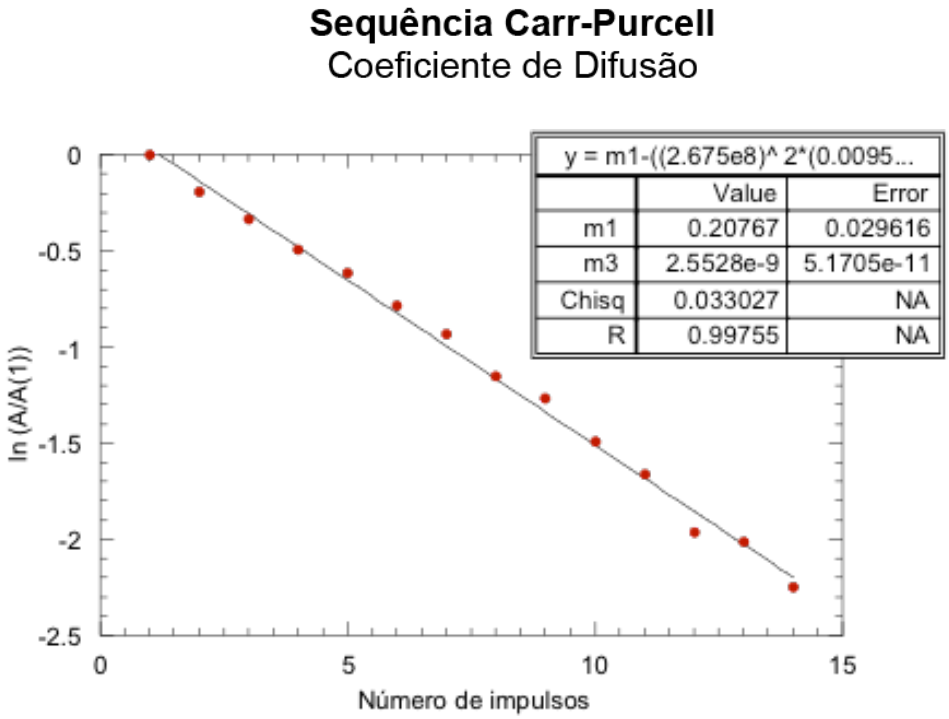


Fig. 5.25: Sequência Carr-Purcell para uma amostra de ciclohexano com variação do gradiente y. Determinação do valor de coeficiente de difusão por ajuste da função $M_{xy}(t) = M_0 e^{[(-\gamma^2 G^2 D t^3)/12]}$ aos resultados experimentais, considerando o valor do gradiente y2'. A/A(1) corresponde ao valor de amplitude máxima de cada sinal de eco de spin normalizado à amplitude do primeiro sinal de eco de spin.

O valor obtido é superior ao apresentado na bibliografia, $1.424\times10^{-9}\, m^2 s^{-1}$ (para um valor de temperatura de $25℃$) [37]. Por forma a obter-se uma comparação correta de valores, a temperatura da amostra foi medida usando um termopar de ferro/constantan, sendo a sua temperatura no exterior do magneto de $20℃ - 21℃$, e a sua temperatura no interior do magneto de $21℃ - 22℃$. O valor obtido experimentalmente, $2.5528\times10^{-9}\, m^2 s^{-1}$, é próximo dos valores apresentados em bibliografia para uma temperatura de $55℃$, $2.35\times10^{-9}\, m^2 s^{-1}$ [37]. Por forma a eliminar um possível erro introduzido através do valor de gradiente utilizado, para uma temperatura de $20℃$, foram realizadas novas análises usando valores para diferentes temperaturas e realizada a posterior determinação do coeficiente de difusão. Os valores obtidos foram sempre superiores aos esperados para a temperatura em questão.

Pelos dados do fabricante do equipamento, é conhecido o valor de resistência de medição da corrente de controlo do gradiente y, igual a 2.5Ω, e o valor da taxa de variação do gradiente de campo magnético da correspondente bobina de gradiente, $\frac{\partial}{\partial I}[\frac{\partial B_z}{\partial y}] = 7.1\ (\mu T \cdot mm^{-1} \cdot A^{-1})$ [13]. Sabendo-se o valor da tensão de $440\ \mathrm{mV}$, é calculado o respetivo valor de intensidade de corrente de $I = 176mA$. Para o valor de intensidade de corrente calculado, e com base no valor especificado de taxa de variação, é calculado o valor de gradiente, tendo-se obtido o valor de $0.0012\ T \cdot m^{-1}$. Este valor é diferente do obtido experimentalmente, $0.0095\ T \cdot m^{-1}$. Ao aplicar o valor de gradiente calculado pela informação do fabricante, obtém-se um valor de coeficiente de difusão duas ordens de grandeza superior em relação ao valor determinado pelo método experimental. Dados estes resultados, verifica-se que o valor de gradiente da bobina especificado pelo fabricante pode não estar correto. De forma a averiguar esta situação, foi contactada a TeachSpin. Em resposta, foi-nos informado que os valores de gradiente que constam do manual são referências teóricas, que podem não estar corretas. Foi sugerido pela TeachSpin a determinação experimental destes valores. Usando uma pequena amostra e por deslocação da mesma ao longo do eixo y pode ser medido o gradiente. Para estimar os gradientes x e z, pode ser feita a medição de um sinal de FID em função da corrente medida nas bobinas, obtendo-se por este método uma estimativa melhor destes valores.

Através da sequência Carr-Purcell para um campo homogéneo, foi obtido um valor de T_2 de $554\ ms$. Os valores obtidos respeitam a condição base para esta determinação, sendo $12/\gamma^2 G^2 D \leq T_2^3$, verificando-se o seguinte valor: $8.84\times10^{-4} \leq 0.17$. Assim, apesar do valor de coeficiente de difusão obtido ser superior ao esperado (embora na mesma ordem de grandeza), foram garantidos os requisitos à sua determinação.

Notar que o fabricante do equipamento indica um valor de homogeneidade mínima do campo principal de $0.5\ mT$ num volume de $0.1cm^3$, o que equivale a $0.107\ T \cdot m^{-1}$. Este valor é muito superior ao valor de gradiente obtido, $0.0095\ T \cdot m^{-1}$. Tal significa que o efeito de não homogeneidade de campo magnético, ΔB_0, é superior ao efeito de difusão, o que pode justificar os resultados experimentais apresentados. Este facto pode ser facilmente associado, por exemplo, à variação do valor de T_2 obtido para a amostra de água destilada, de $696\ ms$, com o descrito na bibliografia, de $2200\ ms$ para um campo magnético de $1.5T$).

Pela equação, $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2(amostra)} + \frac{1}{T_2'(equipamento)}$, considerando $T_2^* = 696\ ms$ e $T_2 = 2200\ ms$, obtém-se um valor de $T_2' = 1018\ ms$. Seguindo o mesmo método de cálculo utilizado anteriormente, pela equação $T_2' = \frac{2}{\gamma \Delta B_0}$, $\mathrm{com}\ \gamma = 42.58MHz/T$, é calculado um valor de $\Delta B_0 = 0.046\mu T$. Este valor de homogeneidade é muito menor face ao estabelecido pelo fabricante $0.107\ T \cdot m^{-1}$.

Através das experiências apresentadas neste capítulo foi possível avaliar o desempenho do PS2-B em estudos de RMN pulsada. Para além das experiências para determinação dos tempos de relaxação, o PS2-B foi ainda utilizado para cálculo do coeficiente de difusão. Estes estudos envolveram a aquisição e leitura de sinal, por aplicação de um impulso de radiofrequência, e por aplicação de sequências de impulsos de radiofrequência. Através do PS2-B apenas podem ser executadas as seguintes sequências de impulsos: sequência de recuperação inversão; sequência de eco de spin simples; e sequência de eco de spins múltiplos, Carr-Purcell e Meibom-Gill. A determinação dos tempos de relaxação foi executada para diferentes tipos de amostras, líquidas e sólidas, incluindo o estudo de amostras contendo núcleos de hidrogénio ou núcleos de flúor. Foi ainda incluída a análise de tecidos biológicos, tendo sido analisados diferentes órgãos do suíno. Os resultados experimentais foram sempre que possível comparados com valores encontrados em literatura, sendo, de um modo global, satisfatória a comparação de resultados. Dos resultados obtidos destaca-se: a variação dos valores dos tempos de relaxação por variação do valor de viscosidade ou do valor de densidade associado a cada amostra; a verificação da diferença entre os tempos de relaxação determinados para amostras líquidas e sólidas. Ainda que efetuada a determinação do coeficiente de difusão de uma amostra de ciclohexano, dado os resultados obtidos, a validação do PS2-B para este tipo de estudo deve ser melhor avaliada, por forma a otimizar os resultados obtidos. Através do PS2-B foi ainda possível realizar a leitura do espetro de frequências de cada amostra por aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio. Este estudo foi importante para determinação do número de estados inequivalentes presentes em cada amostra, sendo esta informação de todo relevante na caracterização da composição molecular de cada amostra.

Pelo trabalho elaborado e com base nos resultados obtidos, o PS2-B, mostra-se um equipamento relativamente fácil de manusear e aplicar para estudos elementares de RMN pulsada, dada a sua boa resposta a diferentes tipos de amostras. No entanto apresenta limitações destacando-se: o fato de ser utilizado um magneto sensível à temperatura; a difícil análise de amostras acima de um dado valor de rigidez; a insuficiente resolução para análise espectral por transformada de Fourier em amostras sólidas. Quanto ao estudo do efeito de difusão, é necessário um posterior trabalho mais aprofundado quanto ao método aplicado e, em especial, quanto à caraterização das bobinas de gradiente. O conhecimento preciso do valor de gradiente de campo é essencial para determinar o valor de coeficiente de difusão. Dado o tempo para conclusão desta dissertação, não foi possível aprofundar este tema de forma a otimizar resultados.

Referências Bibliográficas

1. N. Bolemberg, E. M. Purcell e R. V. Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absortion. December, 29, 1947
2. VWR. Data Sheet. Paraffin viscous, Emprove Ph Eur. VWR International
3. Zhi-Pei Liang, Paul C. Lauterbur. Principles of Magnetic Resonance Imaging, A signal Processing Perspective. IEEE Press. 2000. ISBN: 0-7803-4723-4
4. Jacek F. Gieras, Rong-Jie Vang, Maarten J. Kamper. Axial Flux Permanent Magnet Brushless Machines. Springer. 2008. ISBN: 978-1-4050-6993-2
5. Maximillian F. Reiser, Wolfhard Gemmler, Hedvig Hricak. Magnetic Resonance Tomography. Springer. 2008
6. Malcolm H. Levitt. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Second edition. John Wiley & Sons Ltd. 2008. ISBN 978-0-470-51117-6
7. Brian Cowan. Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation. Cambridge University Press. 1997. ISBN: 0-521-3039-1
8. António Rocha Gonsalves, Teresa Pinho e Melo. Espectroscopia de Ressonância Magnética e Nuclear. Imprensa da universidade de Coimbra. 2006. ISBN: 972-8704-84-4
9. Vladimir I. Bakhmutov. Pratical NMR Relaxation for Chemists. John Wiley & Sons, Ltd, 2004
10. H. Y. Carr, E. M. Purcell. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. Physical Review. Vol. 94. No. 3. Maio 1954
11. Kent Lee, Dean Henze, Patrick Smith, Janet Chao. Pulsed NMR in Extracting Spin-Spin and Spin-Lattice Relaxation Times of Mineral Oil and Glycerol. Unversity San Diego. March 2013
12. L. Bachini, L. Coffey. NMR Techniques Aplplied to Mineral Oil, Water and Ethanol. Physics Department, Brandeis University, MA. February 24, 2010
13. TeachSpin Support Staff. Pulsed/CW NMR Spectrometer PS2-A/B/C INSTRUCTOR'S MANUAL. TeachSpin Inc.
14. Mark A. Brown, Richard C. Semelka. MRI: Basic principles and applications. 3rd ed. WILEY-LISS. 2003. ISBN 0-471-43310-1
15. Michael J. Gregory, Ph.D. The Biology Web. Chemistry. Consultado a: 05/05/2014 Disponível: http://faculty.clintoncc.suny.edu/faculty/michael.gregory/files/bio%20101/bio%2010%20lectures/chemistry/chemistr.htm
16. John Moore,Conrad Stanitski,Peter Jurs. Principles of Chemistry: The Molecular Science. Cengage Lerning. 2010 ISBN-13: 978-0-495-39079-4
17. Igor Smirnov,Vladimir I. Vysotskii,Alla A. Kornilova Introduction to the Biophysics of Activated Water. Universal Publishers, 2005 ISBN: 1-58112-478-3

18. Raymond Chang. General Chemistry: The Essential Concepts, fourth edition. Mc Grw Hill Companies 2006 ISBN: 0072828382
19. Mario Pagliaro,Michele Rossi. The Future of Glycerol. RSC Green Chemistry No. 8. 2nd Edition 2010 ISBN: 978-1-84973-046-4
20. Persson N. J. Sliding Friction:Physical Principles and Applications. Springer Second Edition 2000 ISBN: 3-540-67192-7
21. Down Corning Corporation. Safety Data Sheet: High vaccum grease. 2010
22. CRC Industries France SAS. Safety Data Sheet: Graisse silicone 500.
23. Bhupinder Mehta, Manju Mehta. Organic Chemistry. Prentice-Hall of India Pvt. Ltd 2005 ISBN-13: 978-8120324411
24. Buddy D. Ratner,Allan S. Hoffman,Frederick J. Schoen,Jack E. Lemons. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Elsevier 2013 ISBN: 978-0-12-374626-9
25. Bathista, A. L. B. S. Princípios básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido, 2005
26. R. Mojca. NMR spectroscopy in solids: A compararion to NMR spectroscopy in liquids. Março 2007
27. Ruth Campomanes Santana. Análise instrumental aplicada a polímeros. Capítulo 7: Ressonância Magnética Nuclear Disponível: http://chasqueweb.ufrgs.br/ Consultado a: 05/05/2014
28. Carlos Garrido, Heurison Silva, et al. Espectroscopias: Raio-X, RMN, MRI, EPR e Raman. Jonh-Wiley & Sons. ISBN 9780557450626
29. Galden PFPE: Heat Transfer Fluids. Product Data Sheet. Solvay Solexis
30. Fluorinert™ Electronic Liquid FC-43. Product Information. 3M
31. Fluorinert™ Electronic Liquid FC-70. Product Information. 3M
32. Fluorinert™ Electronic Liquid FC-770. Product Information. 3M
33. Chronosphere. Perfluorchemicals (PFCs). Disponível: http://chronopause.com/ Consultado a: 06/05/2014
34. Lionel Milgrom. New Scientist. Inet fluorocarbons show segns of reactivity. New Scientist. March 1988
35. Roberts, Royston M.; Serendipity: Accidental Discoveries in Science; John Wiley and Sons; New York; 1989. Disponível: http://www.pslc.ws/macrog/ptfe.htm. Consultado a: 05/05/2014
36. David Oxtoby,H. Gillis,Alan Campion. Principles of Modern Chemistry. Seventh Edition. Brooks/Cole, Cengage Learning. USA 2012 ISBN-10: 0-8400-4931-5
37. Manfred Holz. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accute H NMR PFG measurements. Physics Chemestry. No 2. 2000

Capítulo 6

Conclusão

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais extraídas do trabalho realizado no âmbito desta dissertação. Para além do comentário aos resultados experimentais obtidos, é ainda feita uma avaliação global ao desempenho do equipamento utilizado, o PS2-B. Por fim, são apresentadas algumas recomendações e sugestões para futuros trabalhos experimentais.

6.1 Discussão

Numa análise global, através das diferentes experiências realizadas foram comprovados os princípios teóricos referentes à espectroscopia por RMN, recorrendo ao equipamento PS2-B da TeachSpin, utilizando diferentes tipos de amostras, contendo núcleos de $^{1}_{1}H$ ou núcleos de $^{19}_{9}F$. Ambos os núcleos analisados apresentam o mesmo número de spin, $I = 1/2$, sendo os únicos passíveis de estudo pelo PS2-B.

Avaliando a resposta do sistema de spins à variação do valor de frequência aplicada, foi possível verificar que ela é totalmente dependente do valor de densidade de spins de cada amostra. Este fato é descrito pela equação $\mathrm{S(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega)\, e^{-t/T_2(\omega)} e^{-i\omega t}\, d\omega$, em que $\mathrm{S(t)}$ representa a transformada de Fourier de uma densidade efetiva de spins $\rho(\omega)e^{-t/T_2(\omega)}$ [1,2]. O equipamento utilizado não tem resolução suficiente para que se possa fazer uma análise rigorosa da relação entre a largura a meia altura dos espetros obtidos ($\Delta\nu = 1/(\pi T_2^*)$), ou entre o valor de área correspondente a cada espetro. Este valor seria proporcional ao número de núcleos excitados de cada amostra.

No estudo dos tempos de relaxação comprovaram-se dois fatos: o efeito do valor da viscosidade da amostra líquida na determinação dos tempos de relaxação; e a diferença dos tempos de relaxação entre amostras líquidas e sólidas. Nicolaas Bloembergen, Edward Purcell e Robert Pound provaram que a maior contribuição para ambos os processos que conduzem aos valores de T_1 e T_2 deriva das flutuações dipolares de campo magnético criado pelos spins nucleares

vizinhos [3]. Apenas essas flutuações apresentam uma componente de Fourier considerável à frequência de Larmor, capaz de afetar T_1; T_2 é também sensível a estas flutuações, desde que apresentem uma frequência perto de zero. Esta razão justifica a razão pela qual os líquidos viscosos (cujas flutuações apresentam componente espectral considerável de baixa-frequência) apresentam um valor de T_2 menor comparativamente a T_1 [4], como comprovado para os valores de viscosidade das amostras líquidas analisadas para ambos os núcleos. Os gráficos da figura 6.1 sumarizam os resultados obtidos por N. Bloembergen *et al* nos estudos experimentais de líquidos por RMN.

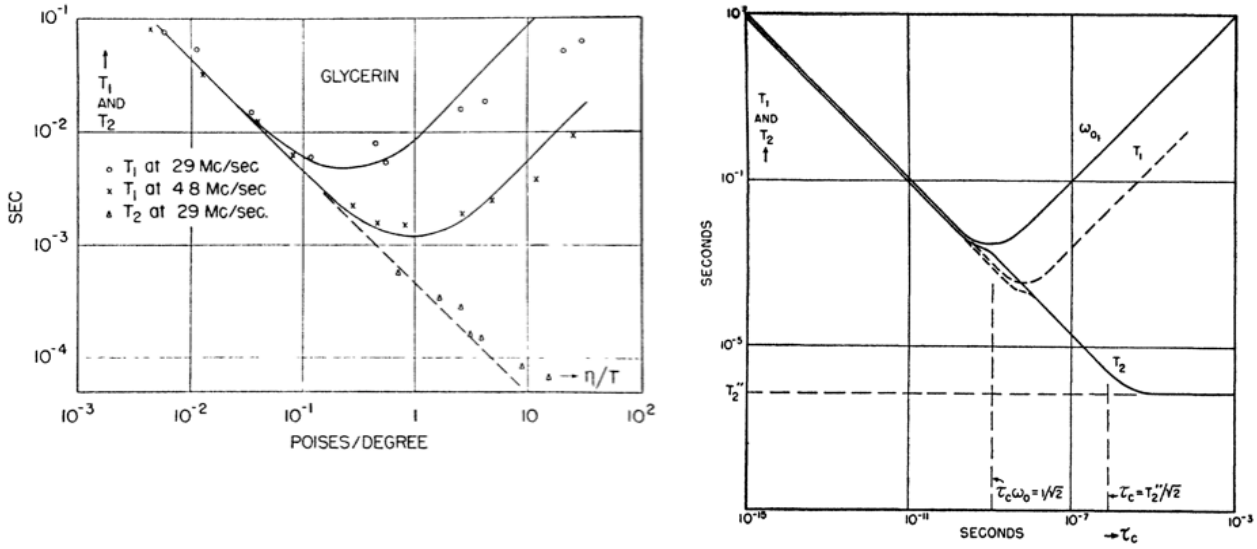


Fig. 6.1: Esquerda: Dependência dos tempos de relaxação T_1 e T_2 da variação da razão viscosidade/temperatura absoluta (η/T) para uma amostra de glicerina; Direita: Dependência de T_1 e T_2 relativamente a τ_c, de acordo com a teoria simplificada de que todas as interações apresentam o mesmo tempo de correlação. Adaptado de [3].

Segundo a N. Bloembergen *et al*, é esperado que, para amostras de baixo valor de viscosidade, os tempos de relaxação sejam similares e independentes do valor de frequência de aquisição. T_1 e T_2 diminuem com o aumento da viscosidade até um certo valor: valor mínimo de T_1, quando $\omega\tau_c = 1/\sqrt{2}$. Na equação τ_c representa um tempo de correlação relativo ao tempo de movimento Browniano local. Por movimento Browniano entende-se o movimento aleatório de partículas num fluido como consequência dos choques entre todas as moléculas ou átomos presentes no fluido. A partir do valor correspondente de viscosidade, T_2 continua a diminuir, e T_1 aumenta com a viscosidade. O intervalo de valores de viscosidade para o qual T_1 é mínimo é dependente da variação do tempo τ_c, referente ao tempo de movimento Browniano local, variável pelas

interações entre cada núcleo e sua vizinhança. O aumento posterior de T_1 será tanto maior quanto maior o valor da frequência de radiofrequência. O mesmo é dizer que o valor de T_1 será tanto maior quanto maior a intensidade do campo estático aplicado; este dado foi também comprovado pela análise dos resultados apresentada no capítulo anterior. Notar que esta análise só é válida considerando o efeito do valor de temperatura sobre as interações spin-spin. A curva de T_2 para líquidos muito viscosos tende a saturar, para $\tau_c = T_2''/\sqrt{2}$, sendo T_2'' constante definida por N. Boembergen para estruturas moleculares rígidas [3]. Este valor depende das interações spin-spin em substâncias rígidas.

Os gráficos da figura 6.2, apresentam o logaritmo dos tempos de relaxação T_1 e T_2 em função do logaritmo da viscosidade. À esquerda apresenta-se o gráfico relativo às amostras analisadas contendo núcleos de hidrogénio; à direita apresenta-se o gráfico relativo às amostras analisadas contendo núcleos de flúor.

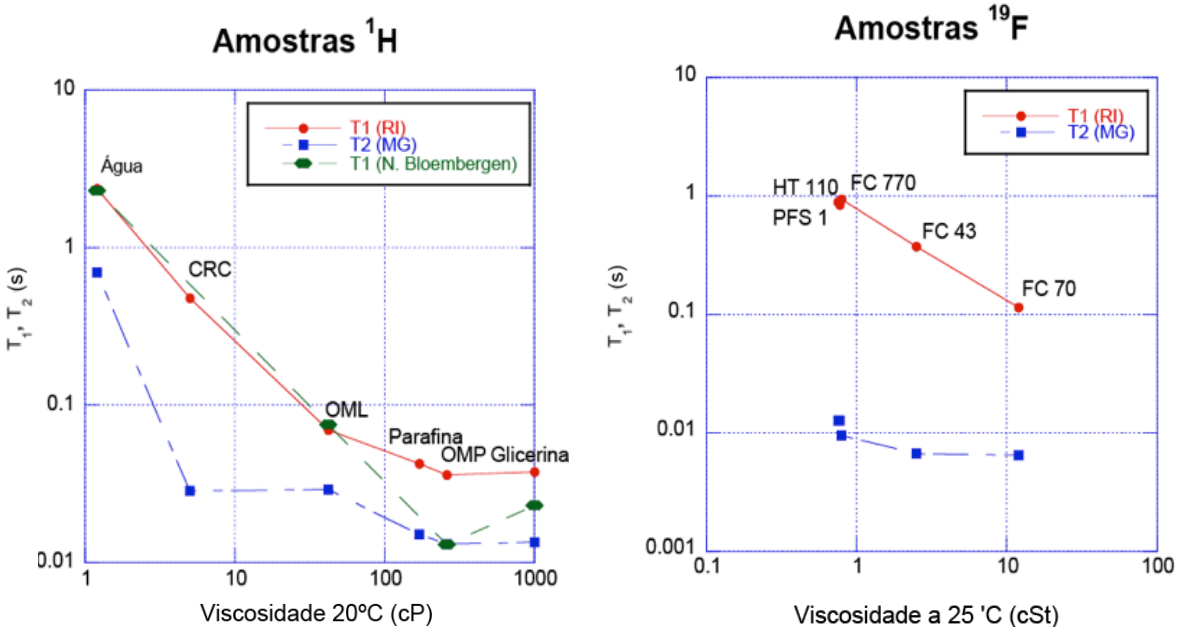


Fig. 6.2: Comparação de valores experimentais de T_1 e T_2. Esquerda: Resultados para amostras contendo núcleos de $^{1}_{1}H$. Direita: Resultados para amostras contendo núcleos de $^{19}_{9}F$.

De um modo geral comprovou-se, para todas as amostras, que $T_1 > T_2$. Comparativamente aos valores publicados por N. Boembergen *et al*, os resultados obtidos neste trabalho são similares. Notar que, em todas as experiências realizadas (excepto nas experiências para cálculo do coeficiente de difusão), não foi medida a temperatura da amostra em estudo. A temperatura do laboratório variou muito ao longo do trabalho (desenvolvido ao longo de um ano numa sala não climatizada). Os valores de viscosidade apresentados correspondem a valores teóricos tabelados para $20℃$. Este fato é muito importante, uma vez que o valor de viscosidade é dependente do valor de temperatura, ocorrendo consequentemente alteração dos valores dos tempos de relaxação. A dependência dos tempos de relaxação face ao valor de viscosidade de cada amostra é claramente comprovada no gráfico da figura 6.2, painel esquerdo, comparando os resultados obtidos para a água face às amostras de óleo mineral, parafina e glicerina. Estas últimas amostras apresentam valor de viscosidade superior e, consequentemente, valores de tempo de relaxação inferiores. O mesmo gráfico apresenta ainda um resultado relativo a uma amostra sólida, de CRC. Para esta amostra, e restantes amostras sólidas, comparativamente às amostras líquidas, verifica-se que $T_1 \gg T_2$ [2]. O gráfico apresentado na figura 6.3 da página seguinte ilustra o descrito em análise de todas as amostras sólidas. Assim comprovou-se a diferença dos tempos de relaxação entre amostras líquidas e sólidas. Reportando ao gráfico obtido para as amostras líquidas constituídas por núcleos de $^{19}_{9}F$, à direita na figura 6.2, verifica-se o mesmo resultado, $T_1 \gg T_2$. No entanto, é importante relembrar que todas as amostras fluoradas analisadas eram constituídas por mais de um sistema de isocromáticos. Dada a interferência das diferentes frequências de precessão, que se refletiu numa difícil recolha de dados, os valores das constantes de relaxação obtidos são alvo de crítica. Pelos valores de viscosidade apresentados para cada amostra, seria de esperar maior proximidade entre os valores de T_1 e T_2 obtidos, respeitando a relação $T_1 > T_2$.

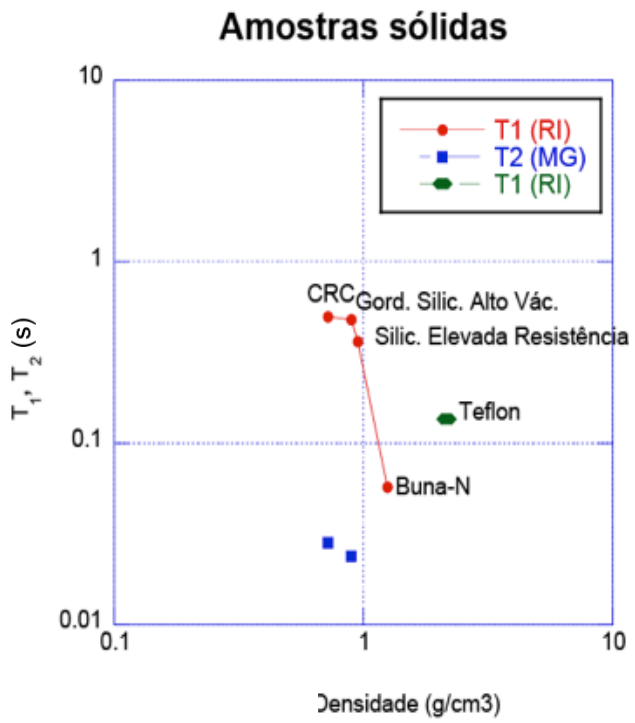


Fig. 6.3: Comparação de valores experimentais de T_1 e T_2 para amostras sólidas.

Ainda relativamente ao estudo de amostras sólidas, verificou-se que, quanto maior a rigidez, menor o valor de ambas as constantes de relaxação. Este resultado também é alvo de crítica, uma vez que no que respeita a T_1 é esperado o inverso: quanto maior a rigidez de uma amostra, maior o valor de T_1 como comprovado por N. Boembergen [3,4]. Mais uma vez os valores de densidade apresentados são valores nominais que podem não corresponder exatamente aos valores dos materiais analisados, dada a variedade de produtos comerciais existentes. Apenas é verificado o aumento de valor de T_1 com aumento de valor de densidade entre as amostras de Buna-N e Teflon. O estudo da constante de relaxação T_2 não foi possível para todas as amostras, dado o tempo de recuperação caraterístico do equipamento, $15\ \mu s$. Esta é uma limitação do PS2-B, comprovando-se (tal como descrito pelo fornecedor) que o PS2-B apenas pode ser utilizado para estudo de “soft solids”.

O estudo dos tempos de relaxação foi ainda feito para amostras de tecido biológico, do suíno. Apesar de se analisar tecido *ex vivo*, e tendo em conta toda a deterioração associada ao tempo pós morte do animal e preparação da amostra, os resultados obtidos foram satisfatórios, validando-se o uso do PS2-B no estudo deste tipo de amostras. Esta informação é de todo importante para experiências futuras, no contexto da formação em Física Médica. Notar que, para os tecidos biológicos, os tempos de relaxação para sólidos e fluídos diferem acentuadamente. Na figura 6.4 à esquerda, apresenta-se uma representação esquemática da função densidade espetral, $J(\omega)$, para três substâncias com diferente mobilidade térmica dos seus átomos ou moléculas constituintes. À direita, encontra-se o gráfico relativo à variação dos tempos de relaxação para os tecidos biológicos em função da mobilidade. Notar que o gráfico apresentado é semelhante ao apresentado para os resultados experimentais obtidos por N. Boembergen [3].

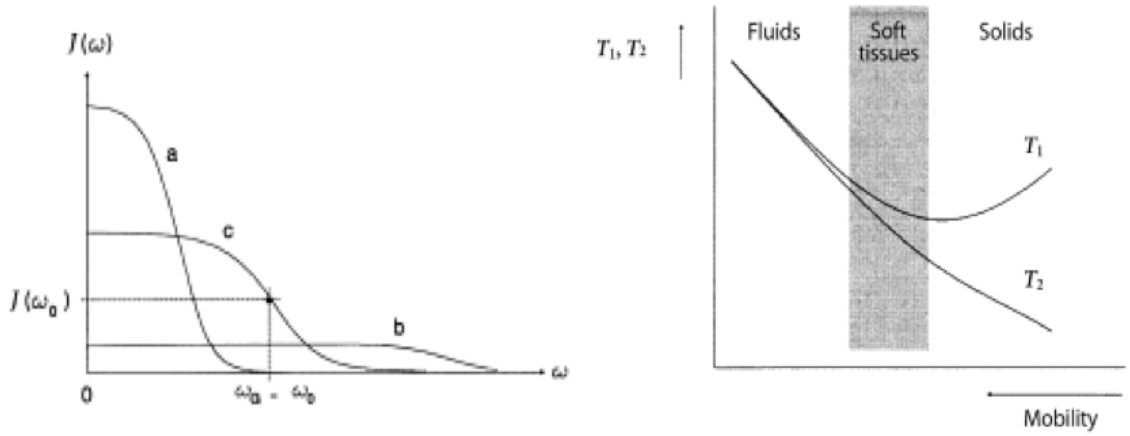


Fig. 6.4: Tempos de relaxação T_1 e T_2 para amostras biológicas. Esquerda: representação esquemática da função densidade $J(\omega)$ para três substâncias com diferente mobilidade térmica; **a** – se os átomos ou moléculas se movem lentamente (como no caso de sólidos), a intensidade das componentes de elevada frequência é muito baixa. **b** – para os fluidos, os átomos ou moléculas movem-se rapidamente, contendo a função densidade espectral as componentes de elevada frequência maior ponderação. **c** – a uma dada frequência ω_0 a intensidade de $J(\omega_0)$ alcançará um máximo se a frequência cut-off ω_G da função espectral de densidade corresponder aproximadamente à frequência dada ω_0. Adaptado de [6].

Para sólidos o tempo de relaxação longitudinal, T_1, pode ser de horas ou até mesmo dias, em fluidos puros toma apenas alguns segundos [7]. Esta diferença está relacionada com a função de densidade espetral $J(\omega_0)$, que à frequência de Larmor é muito mais larga nos fluidos que nos sólidos, nos quais as componentes de baixa frequência são dominantes [6]. Pela mesma razão, T_2 nos sólidos usualmente toma alguns segundos, enquanto que nos líquidos é apenas ligeiramente menor que T_1. Os "soft tissues", pela sua consistência entre líquidos e sólidos, são tratados como fluidos viscosos. Dada a considerável diferença nos tempos de relaxação entre os diferentes tecidos biológicos, é possível adquirir imagens de RMN com excelente contraste entre

tecidos, mesmo quando a densidade protónica dos tecidos ou órgãos apenas difere ligeiramente de um para o outro [6].

Conhecido o valor do tempo de relaxação transversal, T_2, e o valor de T_2^* (determinado pela aquisição do sinal de FID, para as amostras em que se assegura a existência de apenas um isocromático) foi feito o estudo da contribuição da não-homogeneidade espacial do campo magnético (ΔB_0) (e, eventualmente, uma contribuição que daí resulta associada ao efeito de difusão). A homogeneidade do campo é garantida pelo ajuste dos gradientes de campo, que uma vez ajustados são mantidos ao longo das experiências.

No que respeita ao valor de intensidade de campo magnético, mesmo ajustado inicialmente, verificou-se que este varia ligeiramente ao longo do tempo. Esta variação é apenas percebida pela análise do sinal I ou Q do detetor sensível de fase. Um sinal inicialmente sem batimentos, vai-se modificando, apresentando batimentos ao fim de um determinado intervalo de tempo. Dos resultados obtidos, a variação de campo, ΔB_0, foi mínima garantindo-se uma óptima condição de aquisição de sinal considerando o valor de homogeneidade mínima dada pelo fabricante ($0.5\ mT$ em $0.1\ cm^3$). A variação dos valores de ΔB_0 obtidos é justificada pelo fato do estudo das diferentes amostras não ter sido realizado no mesmo dia. A acrescentar, após a calibração do equipamento, o ajuste à máxima homogeneidade de campo é feito exclusivamente através da análise visual do decaimento do sinal de FID. Notar que, não havendo nenhum método de controlo quantitativo associado ao PS2-B quanto à homogeneidade do campo, é necessário ter sempre em conta uma análise subjetiva sobre este método de ajuste da homogeneidade de campo.

Para além da determinação dos tempos de relaxação, destaca-se das experiências realizadas a análise espetral das diferentes amostras por aplicação da transformada de Fourier, no osciloscópio, ao sinal de FID. A particularidade desta aquisição é que deve ser feita em frequência fora de ressonância. O objetivo é o estudo da composição molecular de uma amostra, identificando possíveis diferentes estados inequivalentes, que correspondem à deteção de diferentes respostas dos núcleos magnéticos por efeitos de desvio químico ou de acoplamento spin-spin [8]. Das amostras analisadas, as amostras líquidas contendo núcleos de flúor e as amostras de tecido biológico foram aquelas em que se identificou mais de um estado inequivalente. Este tipo de análise espectral é deveras importante para conhecimento da composição molecular. Por exemplo, nas amostras líquidas contendo núcleos de $^{19}_{9}F$, através da visualização do sinal de FID, facilmente se percebe a interferência de diferentes frequências de precessão. Realizando a análise espectral, foi possível precisar o número de estados que contribui para as diferentes frequências. Para todas as amostras sólidas analisadas, apenas foi identificado um estado inequivalente. No entanto, tal não significa que estejamos na presença de amostras constituídas por apenas um estado inequivalente. Em estado sólido a investigação de

moléculas e macromoléculas requer boa resolução espectral, resolução essa que não é possível obter através do PS2-B associado ao osciloscópio [8]. Dada a importância da análise espectral por RMN têm sido desenvolvidos e melhorados espectrómetros de RMN de elevada resolução e desenvolvidas técnicas de aquisição que permitem um estudo mais detalhado, obtendo-se maior informação quanto à estrutura e dinâmica molecular.

Os resultados obtidos quanto à determinação do coeficiente de difusão são alvo de crítica. Apesar do método aplicado ser o correto, e ter sido respeitada a condição para que se possa notar efeito de difusão aquando da aquisição, os resultados obtidos não correspondem aos descritos na bibliografia [9]. Tais resultados podem ser justificados pelo efeito maioritário da não-homogeneidade de campo estático do equipamento. Contudo, é necessário um estudo mais aprofundado, especialmente quanto aos valores de gradiente de campo associado a cada bobina, como sugerido pelo fabricante do equipamento. Um estudo aprofundado eliminará possíveis fontes de erro e otimizará os resultados em futuras experiências.

6.2 Recomendações e Sugestões

Tendo sido estabelecido como objetivo para o trabalho reportado nesta dissertação o estudo do equipamento PS2-B, neste documento encontra-se descrita toda a informação necessária para o conhecimento do seu funcionamento em modo pulsado, e boa manipulação do mesmo. Apesar de, numa primeira perspectiva, se apresentar o PS2-B como um equipamento básico, o seu bom desempenho apenas é assegurado respeitando todas as particularidades descritas. Mesmo quando asseguradas todas as condições necessárias, existem limitações que não são superáveis: a elevada sensibilidade do magneto à temperatura inerente ao material de construção; a difícil análise de amostras rígidas; a insuficiente resolução para análise espectral por transformada de Fourier em amostras sólidas. Destas limitações, pode ser minimizado o efeito de variação da homogeneidade de campo magnético por variação da temperatura, colocando o espectrómetro numa sala com temperatura ambiente mais controlada. Este fato, para além de garantir um melhor desempenho do equipamento, facilitará em muito todo o processo de calibração do mesmo, uma vez que se garante uma maior estabilidade de campo magnético. No que respeita às experiências possíveis com o PS2-B, foram testados e validados diferentes métodos, o que faz do PS2-B um equipamento útil no estudo da técnica de RMN. Notar que, para que haja um maior rigor nos estudos de amostras efetuados, é importante: garantir as especificações das amostras em estudo; e realizar também o controlo da temperatura das amostras, dada a sua influência no valor de

viscosidade e, consequentemente, nos valores dos tempos de relaxação. Seria interessante, neste sentido, reproduzir as experiências realizadas por N. Bloembergen et al. [3]. Destaca-se: o estudo dos tempos de relaxação numa mesma amostra por variação do seu valor de viscosidade; o estudo da variação dos tempos de relaxação em função do desvio da ressonância; o estudo dos tempos de relaxação por variação da temperatura da amostra; o estudo de soluções mistas, contendo dois tipos de moléculas; ... . Sempre que seja pretendido o uso do PS2-B para análise de amostras biológicas, há que ter em conta o tempo entre a morte do animal e a análise, a conservação do tecido até à análise e a preparação da amostra, de modo a garantir máxima viabilidade dos resultados. Por forma a uma validação do PS2-B para a determinação de valores de coeficientes de difusão, recomenda-se um estudo mais aprofundado quanto às bobinas de gradiente de forma a obter uma determinação precisa do valor associado a cada bobina. O primeiro passo seria seguir as sugestões enviadas pela TeachSpin.

Notar que, sendo possível através do PS2-B a realização de RMN em modo contínuo, seria importante a reprodução em modo contínuo do mesmo estudo feito para esta dissertação em modo pulsado.

6.3 Comentário final

De todo o trabalho apresentado nesta dissertação, destaca-se a descrição do PS2-B. Apesar do equipamento ser provido de um manual de funcionamento, aquando da sua leitura/utilização, para além da difícil interpretação de várias passagens, foram detetadas algumas lacunas. Só um estudo aprofundado de todos os componentes do PS2-B tornou possível uma boa descrição do mesmo e do seu modo de funcionamento. Apesar do PS2-B operar quer em modo pulsado quer em modo contínuo, para esta dissertação apenas foi considerado o funcionamento em modo pulsado; tal decorreu do longo tempo necessário para a exploração do equipamento e realização correta de um conjunto vasto de experiências. A acrescentar que, para um melhor conhecimento do funcionamento do equipamento, foram estudados em pormenor possíveis fontes de erro na aquisição de sinal, estudo essencial para garantir bons resultados no posterior estudo de diferentes tipos de amostras.

No que respeita à parte experimental, através das diferentes experiências realizadas, em amostras contendo quer núcleos de ${}^{1}_{1}H$, quer núcleos de ${}^{19}_{9}F$, foi possível aprovar o PS2-B para: determinação dos tempos de relaxação (inclusive por diferentes métodos); análise de diferentes tipos de amostras, líquidas ou sólidas; análise de tecidos biológicos; realização de análise espectral por aplicação da transformada de Fourier no osciloscópio (sendo garantida apenas uma

análise correta de amostras líquidas); estudos de variação de homogeneidade de campo e sua reprodutibilidade nos tempos de relaxação. É ainda possível, através do PS2-B, determinar valores de coeficientes de difusão, tendo sido apenas validado nesta dissertação o método a aplicar. No entanto, a sua aplicação requer um estudo prévio aprofundado dos valores de gradiente do PS2-B.

Pelo descrito nesta dissertação, o PS2-B revela-se um equipamento capaz de demonstrar os conceitos e técnicas básicas de RMN. A descrição do trabalho elaborado contida nesta dissertação facilitará o uso correto do equipamento por futuros utilizadores. A realização de experiências com este equipamento será certamente uma mais-valia para os estudantes, uma vez que proporcionará uma melhor compreensão dos fundamentos teóricos da técnica de RMN. Uma vez que é possível a análise de amostras contendo núcleos de $^{1}_{1}H$ ou $^{19}_{9}F$, existe um grande número de amostras que poderão ser exploradas, para além das expostas nesta dissertação. Além disso poderia ser explorado o possível efeito do ajuste de diversos parâmetros do equipamento nos resultados experimentais (tais como: o ganho do receptor, a constante de tempo do filtro do receptor, inativação do sinal *blanking*). Neste trabalho, esses parâmetros foram apenas mantidos constantes, próximos dos valores recomendados.

Referências Bibliográficas

1. Malcolm H. Levitt. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Second edition. John Wiley & Sons Ltd. 2008. ISBN 978-0-470-51117-6
2. Vladimir I. Bakhmutov. Pratical NMR Relaxation for Chemists. John Wiley & Sons, Ltd, 2004
3. N. Bolemberg, E. M. Purcell e R. V. Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absortion. December, 29, 1947
4. N. Bloembergen. Nuclear Magnetic Relaxation. W.A. Benjamin. 1961
5. Bathista, A. L. B. S. Princípios básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido, 2005
6. Maximillian F. Reiser, Wolfhard Gemmler, Hedvig Hricak. Magnetic Resonance Tomography. Springer. 2008
7. Frank A. Bovey,Peter A. Mirau,H. S. Gutowsky. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, Inc. Second Edition. 1988 ISBN: 0-12-119752-2
8. António Rocha Gonsalves, Teresa Pinho e Melo. Espectroscopia de Ressonância Magnética e Nuclear. Imprensa da universidade de Coimbra. 2006. ISBN: 972-8704-84-4
9. Manfred Holz. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accute H NMR PFG measurements. Physics Chemestry. No 2. 2000

ANEXO I

I.1 Linha de transmissão

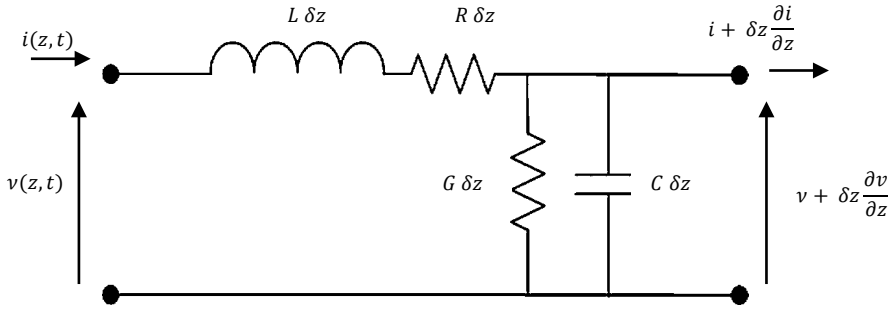


Fig. I.1: Circuito equivalente a um troço elementar δz de uma linha de transmissão.

A figura I.1 ilustra o circuito equivalente de um troço elementar δz de uma linha de transmissão uniforme. O seu estudo permite uma melhor compreensão do funcionamento do sistema de transmissão/receção de impulsos. Considera-se os dois condutores que ligam a fonte de sinal com a impedância terminal. Para um qualquer comprimento ocorre armazenamento e dissipação de energia: a dissipação ocorre em ambos os condutores e no dielétrico; o armazenamento ocorre sob formas de energia magnética e elétrica. Os parâmetros L, C, R e G são medidos por unidade de comprimento, sendo o circuito equivalente a um comprimento δz da linha como representado na figura I.1. As energias armazenadas são $\frac{1}{2}Li^2\delta z$ e $\frac{1}{2}Cv^2\delta z$, e as energias dissipadas ($Ri^2 + Gv^2)\delta z$ [1].

A tensão v e a corrente i devem ser descritas em função de z e de t, como ilustrado na figura. No circuito, as expressões das variações de tensão e de corrente, da fonte para a impedância terminal, são as seguintes[1]:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = -\left(Ri + L\frac{\partial i}{\partial t}\right)$$
$$\frac{\partial i}{\partial z} = -\left(Gv + C\frac{\partial v}{\partial t}\right). \qquad (1.1)$$

Diferenciando, tem-se[1]:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = RGv + (RC + LG)\frac{\partial v}{\partial t} + LC\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$$
$$\frac{\partial^2 i}{\partial z^2} = RGi + (RC + LG)\frac{\partial i}{\partial t} + LC\frac{\partial^2 i}{\partial t^2}. \qquad (1.2)$$

Todas estas equações são lineares, com coeficientes constantes, pelo que podem ser introduzidos fasores, considerando o funcionamento à frequência ω [1]:

$$v(z,t) \rightarrow V(z)e^{j\omega t}$$
$$i(z,t) \rightarrow I(z)e^{j\omega t} \qquad (1.3)$$

Resulta, por substituição:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = (R + j\omega L)(G + j\omega C)V$$
$$\frac{\partial^2 I}{\partial z^2} = (R + j\omega L)(G + j\omega C)I \ , \qquad (1.4)$$

sendo as soluções das equações

$$V(z) = Ae^{-\gamma z} + Be^{\gamma z}$$
$$I(z) = -\frac{1}{R + j\omega L}\frac{d}{dz}[Ae^{-\gamma z} + Be^{\gamma z}] = Z_0^{-1}[Ae^{-\gamma z} + Be^{\gamma z}] \ , \qquad (1.5)$$

onde
$$\gamma = [(R + j\omega L)(G + j\omega C)]^{\frac{1}{2}}$$
$$Z_0 = [(R + j\omega L)/(G + j\omega C)]^{\frac{1}{2}} \qquad (1.6)$$

Os parâmetros γ e Z_0 designam-se por constantes de propagação e impedância de onda, respetivamente. Pelas expressões, verifica-se que tensão e corrente são compostas por duas componentes: $Ae^{-\gamma z}$, que representa a onda que se propaga no sentido $+z$; $Be^{\gamma z}$, que representa a onda uniforme que se propaga no sentido oposto. A constante de propagação γ é complexa, em geral, $\gamma = \alpha + j\beta$.

A impedância Z_0 é igualmente complexa, em geral, e relaciona as amplitudes das ondas de tensão e corrente. Sabendo os parâmetros primários R, L, G e C, e conhecendo a frequência ω, γ e Z_0 podem ser calculados pelas expressões

$$R + j\omega L = Z_0\gamma$$
$$G + j\omega C = Z_0^{-1}\gamma \ . \qquad (1.7)$$

Para algumas linhas de transmissão, como é o caso da linha utilizada ($\lambda/4$), a atenuação ao longo de pequenos comprimentos pode ser desprezada: $R \approx 0$, $G \approx 0$ [1,2,3].

Obtém-se, assim:

$$\gamma = j\beta = j\omega\sqrt{LC}$$
$$Z_0 = \sqrt{(L/C)} \ . \qquad (1.8)$$

Neste caso, em que se admite que não existem perdas ao longo da linha, a linha é não-dispersiva e a sua impedância caraterística é puramente resistiva.

No caso particular da linha sem perdas, verifica-se que a impedância Z_1 à entrada da linha de comprimento l pode ser expressa como

$$Z_1 = Z_0 \left(\frac{Z_2 + jZ_0 tan\beta l}{jZ_2 tan\beta l + Z_0}\right), \qquad (1.9)$$

sendo Z_0 a impedância caraterística, Z_2 a impedância de carga. Como para a linha de $\lambda/4$, $\beta l = 2\pi l/\lambda = \frac{1}{2}\pi$, resulta: $Z_2 = Z_0^2/Z_1$. Assim se justifica que a linha de $\lambda/4$ atue como um inversor de impedância.

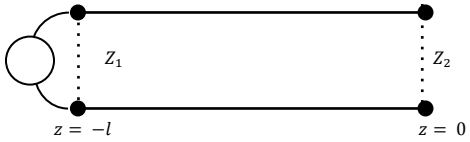


Fig. I.2: Comprimento de uma linha em circuito aberto na terminação.

O circuito na figura I.2 tem uma terminação em circuito-aberto, que é descrita pela condição

$$I(0) = Z_0^{-1}[A - B] = 0\,. \qquad (1.10)$$

A impedância observada na entrada $z = -l$ é igual a

$$Z_{1open} = \frac{V(-l)}{I(-l)} = Z_0 \frac{e^{\gamma l} + e^{-\gamma l}}{e^{\gamma l} - e^{-\gamma l}}\ ,$$

podendo ser descrita pela fórmula:

$$Z_{1open} = Z_0 \frac{1 + e^{-2\gamma l}}{1 - e^{-2\gamma l}}\,. \qquad (1.11)$$

Como o comprimento da linha se relaciona com o comprimento de onda, ($\beta l = 2\pi l/\lambda = \frac{1}{2}\pi$), para um comprimento de uma linha $l = \lambda/4$, a sua impedância de entrada será uma resistência muito baixa [1,2,3].

No caso de considerarmos a mesma linha, mas com a terminação em curto-circuito:

$$V(0) = A + B = 0 \qquad (1.12)$$

O valor da impedância vista da entrada $z = -l$ é igual a

$$Z_{1short} = \frac{Z_0[e^{\gamma l} - e^{-\gamma l}]}{[e^{\gamma l} + e^{-\gamma l}]} = \frac{Z_0[1 - e^{-2\gamma l}]}{[1 - e^{-2\gamma l}]}. \qquad (1.13)$$

Assim, para uma linha de $l = \lambda/4$, a entrada irá aparecer como um circuito-aberto [1,2,3].

Em resumo, para a linha $l = \lambda/4$, e estabelecida a relação $Z_1 = Z_0/Z_2$:

- terminação em curto-circuito: $Z_2 \to \infty$, $Z_1 \to 0$
- terminação em circuito-aberto: $Z_2 \to 0$, $Z_1 \to \infty$

I.2 Acoplador direcional

Com base no descrito para um acoplador direcional de duas portas, matematicamente a relação entre ondas pode ser expressa como [4,5,6]:

$$\begin{aligned} b_1 &= S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \\ b_2 &= S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \end{aligned} \qquad (1.14)$$

Usando notação matricial, pode-se escrever [4]:

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}\, S_{12} \\ S_{21}\, S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad [b] = [S][a]\,, \qquad (1.15)$$

sendo os valores S_{ij} e $[S]$ designados por coeficientes de *scattering* e matriz de *scattering*, respetivamente, para um dispositivo de duas portas. Genericamente S_{ij} representa os parâmetros de *scattering* para um qualquer dispositivo de portas, onde a_i representa a onda incidente na porta n_i e b_i a onda refletida na porta n_i.

As ondas da porta 2 podem ainda ser definidas apenas através das ondas incidente e refletida da porta 1 através das seguintes expressões [4,5,6]:

$$\begin{aligned} b_2 &= T_{11}a_1 + T_{12}b_1 \\ a_2 &= T_{21}a_1 + T_{22}b_1\,. \end{aligned} \qquad (1.16)$$

Os valores de T representam os coeficientes de transmissão. Estes coeficientes relacionam-se com os coeficientes de *scattering* através das expressões seguintes:

$$T_{11} = S_{21} - \frac{S_{11}S_{22}}{S_{12}} \qquad T_{12} = \frac{S_{22}}{S_{12}} \qquad T_{21} = -\frac{S_{11}}{S_{12}} \qquad T_{22} = \frac{1}{S_{12}} \qquad (1.17)$$

Para um acoplador direcional de quatro portas a matriz de *scattering* é dada por:

$$[S] = \begin{bmatrix} 0 & S_{12} & 0 & S_{14} \\ S_{12} & 0 & S_{23} & 0 \\ 0 & S_{23} & 0 & S_{34} \\ S_{14} & 0 & S_{34} & 0 \end{bmatrix}. \qquad (1.18)$$

Para a sua construção devem ser respeitadas as seguintes regras [4,5,6]:

- não há nenhum acoplamento entre a porta 1 e a porta 3, e entre a porta 2 e a porta 4, pelo que $S_{13} = S_{31} = S_{24} = S_{42} = 0$.
- todas as quatro portas são perfeitamente compatíveis com a junção, não havendo reflexões na entrada, pelo que $S_{11} = S_{22} = \cdots = 0$.
- o dispositivo funciona de forma recíproca, pelo que $S_{12} = S_{21}$, $S_{14} = S_{41}, \ldots$.

Referências Bibliográficas

1. K. F. Sander. G. A. L. Reed. Transmission and propagation of eletromagnetic waves. Cambridge University Press. 1978
2. V.A.Bakshi,A.V.Bakshi. Transmission Lines and Waveguide. Technical Publications Pvt Ltd. 2010
3. Jimmie J. Cathey. Teoria e problemas de dispositivos e circuitos electrónicos. 2º edição Porto Alegre. Bookman. 2003. ISBN: 8536302526
4. S. Ramo, I.R.Whinney, Fiels and waves in communication electronics, J. Wihy 1965
5. Devendra K. Misra. Radio-frequency and microwave communication circuits: analysis and design. John Wiley & Sons. 2004
6. Anoop Singh. Seema Verma. Fundamentals of Microwave Engineering. PHI Learning Private Limited. 2009. ISBN: 978-81-203-3716-9

ANEXO II

Equipamento

II.1 Iniciação do Equipamento

A. Conexão física das três unidades fundamentais: Magneto, Controlador e Mainframe [1].

- O cabo cinzento vindo do controlador liga a potência de input DC e conecta ao Mainframe na sua parte posterior;
- O cabo coaxial azul que sai do Magneto liga, no Mainframe, ao módulo Transmissor/Recetor, por conexão ao local assinalado como “Sample” no painel de controlo;
- O cabo cinzento que sai do Magneto, vindo da sonda de radiofrequência da amostra, conecta à parte posterior do painel do controlador;
- O cabo cinzento vindo da parte inferior do magneto conecta à parte posterior do controlador na posição “MAGNET TEMPERATURE”.

Para ligar o equipamento basta carregar no botão de potência na parte posterior do Mainframe. Irão ligar-se as luzes de indicação de erro do controlador e de potência, e ainda as luzes dos três “displays” de cada módulo do Mainframe.

B. Cuidados na utilização do Magneto.

O magneto deve ser colocado sobre uma mesa não-ferromagnética e num local de temperatura razoavelmente estável, de modo a diminuir oscilações de campo magnético no decorrer das experiências.

Não se deve [1]:

- Colocar o magneto perto de uma janela aberta, de um ventilador ou radiador de calor;
- Colocar o magneto perto de linhas de alta corrente de CA;
- Colocar o magneto perto de um transformador de elevada potência – particularmente o transformador à retaguarda direita do mainframe;

- Colocar qualquer objeto debaixo do magneto que possa obstruir o fluxo de ar aos dissipadores de calor dos elementos termoelétricos;
- Expor o magneto a luz direta, especialmente luz de uma fonte incandescente.
- Manter materiais significativamente ferromagnéticos perto do magneto como, por exemplo, chaves de fendas, fivelas de cinto, colares de aço... devendo ter-se especial atenção com objetos que se possam deslocar dada a atração magnética.
- Deixar cair material ferromagnético no orifício de inserção da amostra do magneto (clips, pins, ...).
- Mover o magneto para uma nova localização durante ou perto do início de uma experiência, especialmente quando se pretende manter a maior estabilidade possível;
- Deixar cair o magneto ou sujeitá-lo a um forte embate.

C. Utilização do Controlador.

Durante as experiências deve ser evitado o contacto com as mãos nos painéis laterais do controlador, de modo a garantir o bom funcionamento dos dissipadores de calor. O controlo da temperatura do magneto é feito através de dois manípulos rotativos cada um responsável pelo ajuste do valor de tensão, medida de temperatura, de cada um dos polos do magneto (direito e esquerdo). Ao rodar o manípulo verificam-se três estados, por leitura da cor do LED correspondente: verde, preto e vermelho. Associado a cada controlador existe um interruptor. Ambos os interruptores devem ser fechados em simultâneo quando as tensões de ambos estiverem definidas (cor preta do LED), para fixar a temperatura no interior do magneto. Quando se fixa a temperatura e se fecham os interruptores deve ser respeitado um tempo aproximado de 45 minutos antes da utilização do magneto de modo a garantir a máxima estabilidade de campo magnético. De notar que a verificação visual dos LEDs deve ser mantida ao longo do tempo.
Para um controlo mais preciso, tanto a tensão de saída, *temperature monitor,* como a tensão de referência do controlador, podem ser lidas, verificando-se a sua estabilidade através de conexões BNC existentes na parte posterior do controlador. Ambas devem manter-se constantes.
Quando finalizada a utilização do equipamento, ambos os interruptores de controlo de temperatura devem ser deixados abertos, assim como o fornecimento de corrente elétrica às bobinas de gradiente, cujos interruptores se encontram no painel do controlador (lado direito, existindo um interruptor por cada bobina de gradiente) (figura II.1). Deixando os interruptores de temperatura abertos, permite-se que o magneto se vá ajustando à temperatura ambiente, facilitando um ajuste posterior mais rápido. Quanto às bobinas de gradiente, estas podem ser deixadas ligadas, a um valor indiferente, indefinidamente, sem que haja dano para as bobinas ou

para o controlador. No entanto, por precaução, devem ser deixados desligados os interruptores correspondentes aos impulsos A e B do módulo programador de impulsos do "mainframe" [1].

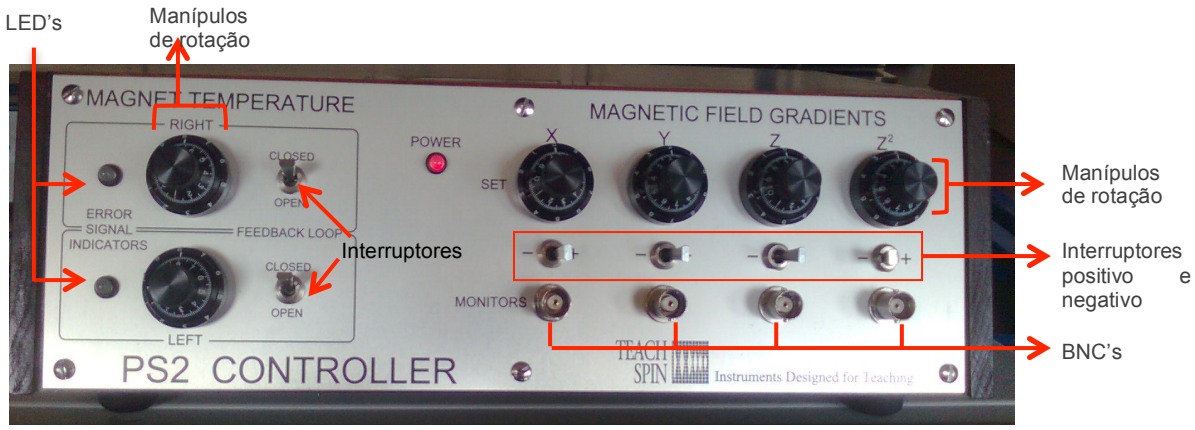


Fig. II.1: Imagem da unidade controlador com referência dos seus constituintes.

D. Conexões e Configurações Básicas para Modo Pulsado.

A listagem apresentada indica o cabo a utilizar e respetiva conexão, sendo que cada ligação tem a referência ao módulo onde a saída/entrada se localiza [1].

- Cabo azul de 18 polegadas: **Pulsed RF Out** (Sintetizador) - **Pulsed RF In** (Recetor)
- Cabos azuis de 12 polegadas:
  - **Q** (Programador de Impulsos) – **Q** (Sintetizador)
  - **I** (Programador de Impulsos) – **I** (Sintetizador)
  - **Blanking Out** (Programador de Impulsos) – **Blanking In** (Recetor)
  - **Ref Out** (Sintetizador) – **Ref In** (Recetor)
- Cabos azuis de 36 polegadas e um osciloscópio digital de dois canais:
  - **Sync Out** (Programador de Impulsos) – **Input Trigger** (Osciloscópio)
  - **Env Out** (Recetor) – **Canal 1** (Osciloscópio)
  - **Q Out** ou **I Out** (Recetor) – **Canal 2** (Osciloscópio)

Para utilização em modo pulsado e apenas análise de um impulso, os interruptores seguintes devem estar fechados:

- **CW Out** (Sintetizador)
- **B Pulse** (Programador de Impulsos)
- **MG** (Programador de Impulsos)

Os restantes interruptores e botões devem ser programados da seguinte forma:

- Sync – A (Programador de Impulsos)
- Pulse – A (Programador de Impulsos)
- Ref Out – ON (Sintetizador)
- Filtro TC a 0.01 (Recetor)
- Ganho a 75% (Recetor)
- Band - P (para protões) (Recetor)
- Blanking - On, com janela 75% (ajustável por observação de sinal FID conhecido) (Recetor);

Não conectar:

- Recetor – CW IN, RF Out
- Sintetizador – Sweep In, CW Out
- Programador de impulso – Ext Start
- Lock-In – a todas as conexões

E. Configuração Digital dos Parâmetros.

Cada módulo do mainframe tem um botão que, por rotação, permite selecionar um dado parâmetro (deve-se visualizar um traço a piscar debaixo do parâmetro à medida que vai rodando o botão). Para alterar o seu valor, basta impulsionar o botão para que assuma o parâmetro a modificar (irá ouvir-se um *bip*), e depois ajustar o seu valor, novamente por rotação do botão (pode-se ainda, pelo mesmo método, modificar um dado valor pela unidade, dezena e assim sucessivamente). Para retomar aos parâmetros basta colocar o traço na seta indicativa do lado direito do mostrador e pressionar. De notar que só se consegue visualizar o valor de um parâmetro de cada vez. A cada experiência os valores dos parâmetros devem ser anotados, uma vez que o equipamento não guarda estes dados quando desligado, ou após cada utilização [1].

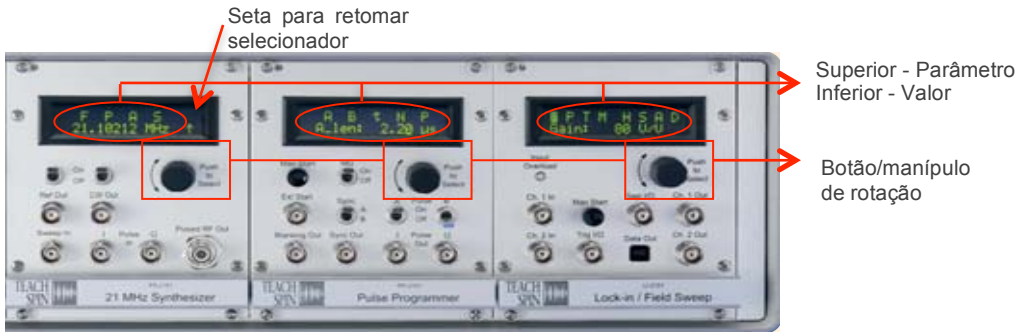


Fig. II.2: Imagem da unidade "mainframe" com visualização dos displays dos módulos sintetizador, programador de impulsos e lock-In/Sweep (só para funcionamento em modo contínuo).

Os parâmetros dos módulos sintetizador e programador de impulsos são usados inicialmente para selecionar o aspecto do sinal a ser modificado e depois rodados para modificar a sua magnitude. O sinal de radiofrequência usado para atuar sobre os spins é gerado no módulo sintetizador (parâmetros: frequência, fase). O módulo programador de impulsos é usado para determinar a duração e espaçamento dos sinais de radiofrequência produzidos pelo sintetizador (parâmetros: duração dos impulsos A e B, tau – tempo entre impulsos A e B, número de impulsos B, e período). O transmissor/recetor compreende duas funções principais:

- transmissor: através da conexão *sample*, emite o impulso de radiofrequência à bobina da amostra situada no interior do magneto, para atuar sobre os spins;
- recetor: recebe o sinal resultante da precessão dos spins, novamente através da conexão *sample*.

O esquema seguinte com representação de módulo e respetiva conexão facilita a interpretação do referido:

Programador de impulso, *Pulse Out* ➔ *Pulse In,* Sintetizador, *Pulsed RF Out* ➔ *Pulsed RF,* Recetor, *Sample* ➔ *Bobina atua como transmissor de RF* ➔ *Rotação spins* ➔ *Bobina atua como uma bobina recetora* ➔ *Sample,* Recetor, *Env. Out* ➔ *Osciloscópio, canal 1.*

Parâmetros de Referência

Ao ligar o equipamento deve-se verificar os valores da tabela I.1 para cada parâmetro do respetivo módulo:

Tabela I.1 – Valores de referência para cada parâmetro ajustável em cada módulo do "mainframe".

Sintetizador:	**Programador Impulsos:**	**Lock-In/ Sweep:**
F Frequency: 22,1 MHz	A_len: 0,02 μs	G gain: 80 V/V_{rms}
P Refer Phase: 0º	B_len: 0.02 μs	Ref Phase: -180º
A CW PWR: -10 dBm	τ tau: 0.0001 s	T Time constant: 0.5 s
S Sweep: 0 kHz/V	N Num_B: 0	M Mod amp: off
	P period: 0.2 ms	H Fld off: 0.00G
		A Swp Amp: 0.039G
		D Swp Dur: 10s

II.2 Configuração do Espectrómetro à Frequência de Larmor (ressonância)

A. Posicionamento da sonda de captação/amostra.

A sonda de prova tem aproximadamente $12\ mm$ de comprimento, sendo o campo de RF originado pela bobina apenas uniformemente ressonante acima de cerca de metade do seu comprimento total. Para facilitar o posicionamento, a sonda de captação vem acompanhada de o-rings, que permitem ajustar a distância de penetração da sonda: o o-ring deve ser colocado a 39mm do centro da bobina da sonda de captação, como ilustra a figura II.3, de modo a garantir que se encontra no centro da sonda de prova.
Caso se utilize uma amostra, deve ser escolhido um material com elevada densidade de protões como, por exemplo, óleo mineral ou água destilada. O volume da amostra deve ser preciso em todas as experiências, sendo suficiente que preencha $5mm$ do tubo. De notar que um excesso de volume pode introduzir erros de medição. Centrando a amostra na sonda de prova, todos os spins da amostra irão experimentar aproximadamente a mesma magnitude de campo magnético de RF [1].

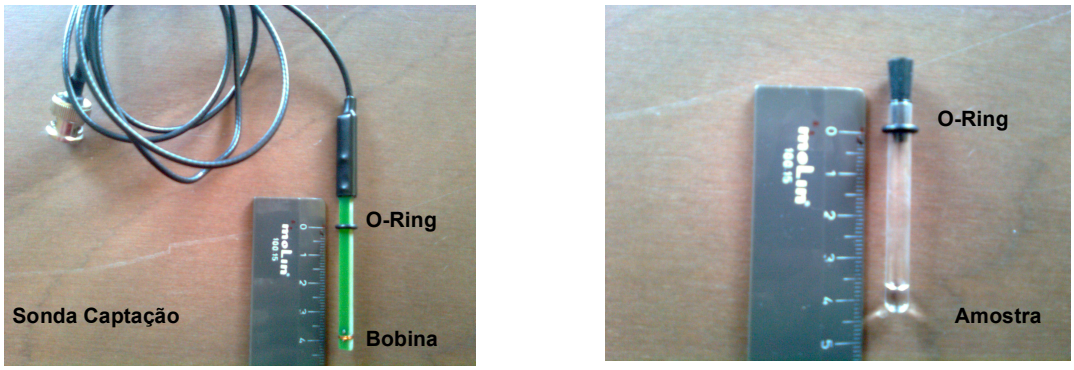


Fig. II.3: A. Sonda de captação; B – Amostra. Em ambas as imagens identifica-se o o-ring, posicionado a uma distância de 39 mm do centro do solenoide da sonda e da amostra.

Tabela II.2 – Parâmetros de aquisição do sinal da sonda de captação para ajuste à frequência de Larmor (ressonância).

Mainframe			**Controlador**	**Osciloscópio**
Transmissor/ Recetor	**Sintetizador**	**Programador de impulsos**	**Bobinas gradientes**	
Ganho: 0.75 TC: 0.01	F Frequency: 21.5 MHz P Refer Phase: -180 A CW PWR: -10 dBm S Sweep: 0 kHz/V	A_len: 2.5 µs ou > P period: 100 ms	X: 0 Y: 0 Z: 0 Z^2: 0	Tigger: Ext, Normal, Rising, >0.1volt. positive slope Sweep: 2 µs/div Canal 1: 5V/div, DC, full bandwidth

B. Sintonização dos condensadores de ajuste.

O lado de sintonização dos condensadores corresponde ao lado esquerdo da câmara da amostra (figura II.4). Este é o lado próximo ao cabo cinzento que sai da sonda de prova. O condensador próximo da câmara da amostra é um condensador pistão (1-30pF, ajuste fino) e o outro mais afastado é um condensador de compressão (25-150 pF, ajuste grosseiro). Alterando estes condensadores verifica-se modificação na amplitude do sinal da sonda de captação. Para o ajuste deve apenas ser utilizada a ferramenta de plástico amarela que acompanha o equipamento [1].

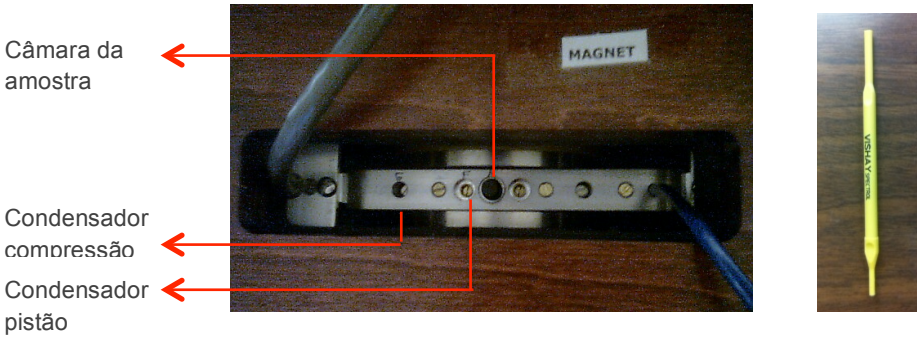
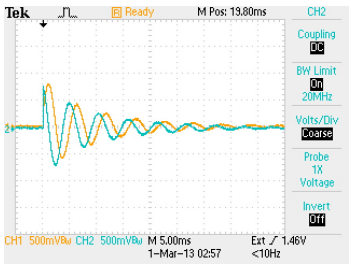


Fig. II.4: Esquerda: Representação da vista superior do magneto, com identificação da câmara da amostra e condensadores de ajuste. Direita: chave específica para ajuste dos condensadores.

C. Cálculo do desvio de fase entre os sinais I e Q.

A figura II.5 ilustra ambos os sinais de saída, I e Q.



Sinal dia 28-02-2013,
CH1 **Q Out** + CH2 **I Out**,
F= 21.67109 MHz

Fig. II.5: Imagem de osciloscópio ilustrativa de ambas as saídas do sistema detetor de fase “PSD”.

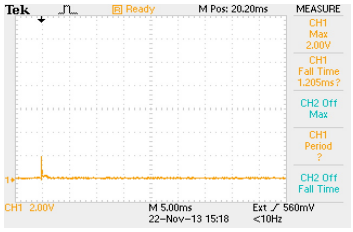
Pela leitura do sinal no osciloscópio obtêm-se os dados necessários ao cálculo de desfasamento entre os dois sinais, I Out e Q Out. Verifica-se, pela imagem, que ambos os sinais têm a mesma forma e amplitude. Pela leitura da escala horizontal verificamos o período, $T = 5ms$; o intervalo de tempo de desfasamento, $1.25\ ms$. Assim:

$$\varphi = \omega\Delta t = 1256.637061 \times 1.25{\times}10^{-3} = 1.570796326\ rad = 89.9°$$

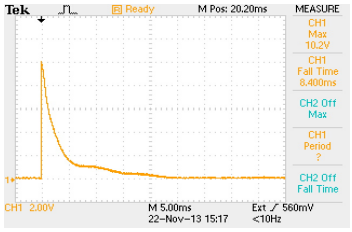
II.3 Fontes de erro na aquisição de sinal

Tabela II.3 – Parâmetros de aquisição do sinal FID da água destilada para estudo da variação do volume e altura da amostra .

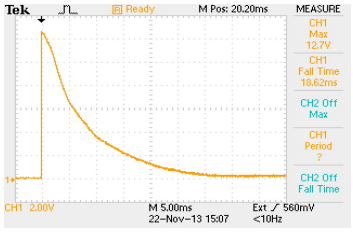
Mainframe			**Controlador**
Transmissor/Recetor	**Sintetizador**	**Programador de impulsos**	**Bobinas gradientes**
Ganho: 0.75 TC: 0.01	F Frequency: 21.5 MHz P Refer Phase: -180 A CW PWR: -10 dBm S Sweep: 0 kHz/V	A_len: 2.5 µs N Num_B: 0 P period: 4 s	X: + 0.27 Y: + 2.23 Z: + 0.82 Z^2: - 2.76

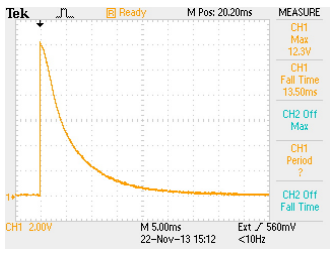


Posicionamento: 3.5cm

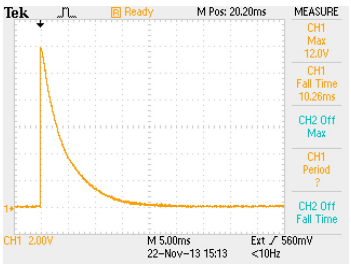


Posicionamento: 3.9cm

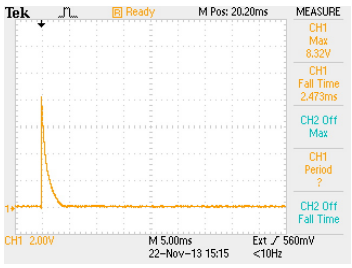




Posicionamento: 4cm



Posicionamento: 4.1cm



Posicionamento: 4.4cm

Fig. II.6: Imagens de osciloscópio ilustrativas da variação da altura de posicionamento da amostra.

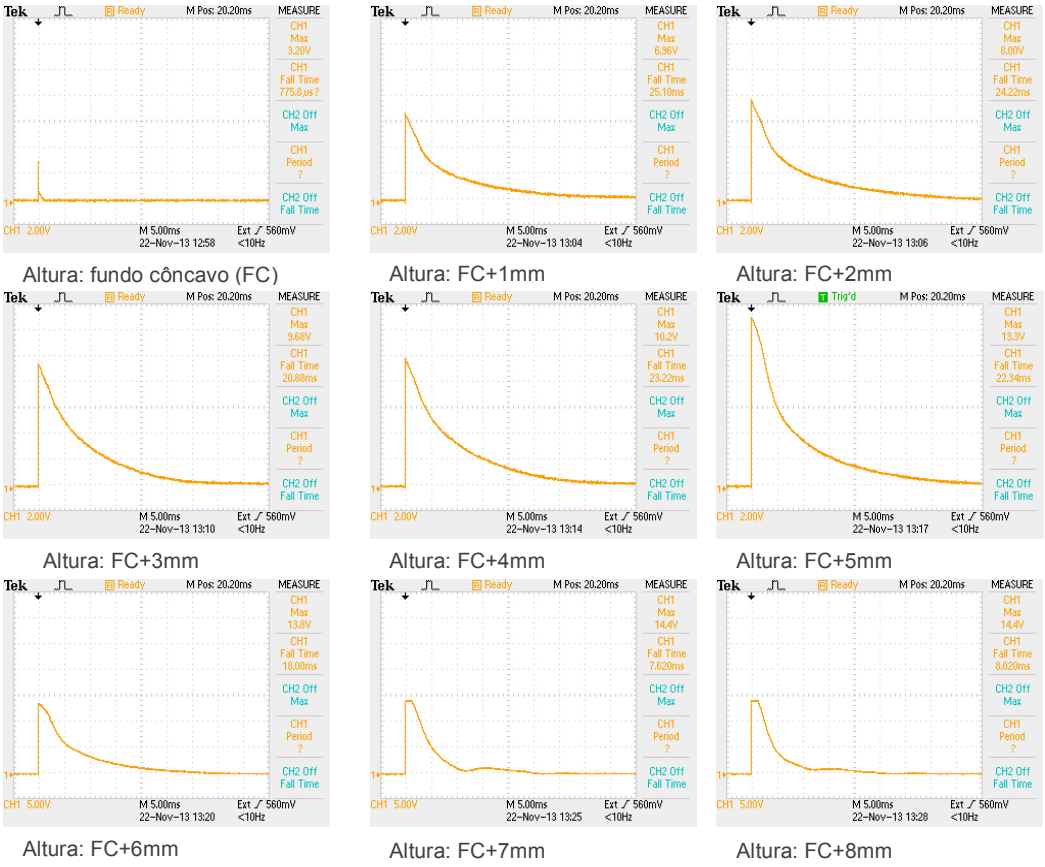


Fig. II.7: Imagens de osciloscópio ilustrativas da variação do volume da amostra.

Tabela II.4 – Parâmetros de aquisição do sinal FID da água destilada sem e com aplicação de bobinas de gradiente.

Mainframe			**Controlador**
Transmissor/ Recetor	**Sintetizador**	**Programador de impulsos**	**Bobinas gradientes**
Ganho: 0.75 TC: 0.01	F Frequency: 21.61639 MHz P Refer Phase: -180 A CW PWR: -10 dBm S Sweep: 0 kHz/V	A_len: 9 µs N Num_B: 0 P period: 5s	X: 0 ➔ + 0.33 Y: 0 ➔ + 2.5 Z: 0 ➔ + 0.78 Z^2: 0 ➔ - 2.2

II.4 Efeito da variação do tempo de repetição (TR)

Tabela II.5 – Parâmetros de aquisição do sinal FID da água destilada para estudo do TR .

Mainframe			**Controlador**
Transmissor/ Recetor	**Sintetizador**	**Programador de impulsos**	**Bobinas gradientes**
Ganho: 0.75 TC: 0.01	F Frequency: 21.61990 MHz P Refer Phase: -180 A CW PWR: -10 dBm S Sweep: 0 kHz/V	A_len: 7 µs N Num_B: 0 P period: Variável	X: 0.25 Y: + 2.5 Z: + 0.68 Z^2: - 2.68

Referências Bibliográficas

1. TeachSpin Support Staff. Pulsed/CW NMR Spectrometer PS2-A/B/C INSTRUCTOR'S MANUAL. TeachSpin Inc.