UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MARIANE BARSÍ ANDREETA

Programação de um sistema de controle de RF e aquisição de dados para
um espectrômetro de RMN de baixo custo

SÃO CARLOS

2012

MARIANE BARSÍ ANDREETA

Programação de um sistema de controle de RF e aquisição de dados para
um espectrômetro de RMN de baixo custo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de Física de
São Carlos da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Opção: Física Computacional

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o programa)

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Andreeta, Mariane Barsi

Programação de um sistema de controle de RF e
aquisição de dados para um espectrômetro de RMN de
baixo custo / Mariane Barsi Andreeta; orientador
Tito José Bonagamba - versão corrigida -- São
Carlos, 2012.

150 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada Computacional) -- Instituto de Física
de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

1. Espectrômetro de RMN com baixo custo. 2.
Porosimetria. 3. Instrumentação para RMN. I.
Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

*Para Maria de Lourdes e José Pedro, que me
permitiram estar aqui e me guiam pelos
caminhos do conhecimento e da sabedoria.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba, por acreditar em mim, pela paciência e orientação que foram decisivos para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Edson Luiz Géa Vidoto, pela grande colaboração no desenvolvimento do espectrômetro de RMN, crucial para a realização deste trabalho, e por sempre estar disposto a ensinar.

Aos senhores Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim e João Gomes da Silva Filho pelo enorme apoio oferecido para o desenvolvimento, montagem e manutenção de todos os componentes mecânicos e eletrônicos essenciais para a construção deste espectrômetro.

Aos meus amigos e grandes parceiros, Rodrigo de Oliveira Silva, Marcel Nogueira d' Euridyce e André Alves de Souza por estarem dispostos a compartilhar seus conhecimentos, motivar e ajudar, cujo apoio permitiu iniciar e concluir este trabalho de mestrado.

Aos meus amigos Filipi Nascimento Silva, Maria Rejane Moreira Souza, Celso Souza, Fabio Andreozzi Godoy e Bruno Matheus pelo apoio, pelas conversas e pelas sessões de RPG.

Ao meu companheiro de todas as horas, Thiago Fontes Machado, por sempre ter uma palavra de carinho nos momentos difíceis e por todo amor.

A meus pais, que sempre me permitiram trilhar meu próprio caminho, sempre me apoiando a cada passo e por serem as pessoas maravilhosas que são.

Aos meus irmãos, Marcello e Márcio por serem sempre grandes exemplos e grandes inspirações para mim. Assim como minhas 'irmãs' Érika e Tatiana.

Ao Pietro por ter vindo à nossa família e por ser uma das pessoas mais incríveis e divertidas que eu tive o privilégio de conhecer.

Aos amigos do grupo, pelos conselhos e amizade: Christian Rivera Ascona, Artur Gustavo de Araújo Ferreira, Daniel César Braz, Elton Tadeu Montrazi, Everton Lucas de Oliveira, Jefferson Esquina Tsuchida e Roberson Saraiva Polli.

Aos órgãos financiadores deste projeto: CAPES, CNPq e FAPESP.

"A Sabedoria consiste em ordenar bem a nossa própria alma, disse Platão. O Homem se plenifica quando entende o que diz como Dever. Pode ser que amanheça um novo dia para cada um."

Dr. Celso Charuri

RESUMO

ANDREETA-BARSI, M. *Programação de um sistema de controle de RF e aquisição de dados para um espectrômetro de RMN de baixo custo*. 2011. 150p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Este projeto teve como objetivo a construção e automatização de um espectrômetro de baixo custo que tem como principal aplicação a caracterização de meios porosos. Para realizar a caracterização de um meio poroso é necessário que o campo magnético externo aplicado não seja intenso para diminuir os problemas relacionados com a diferença de susceptibilidade magnética na interface fluido-sólido. Por este motivo, foi construído um magneto resistivo de baixo campo, operando na frequência de próton de 2MHz (0.047 Tesla) e de simples design. Para manter o equipamento com custo mais baixo possível foram construídos em laboratório a fonte de alimentação do magneto, um amplificador ajustado para 2MHz e os componentes $\lambda/4$ e os softwares necessários. O software desenvolvido tem a finalidade de controlar a placa de geração e aquisição de radiofrequência que foi adquirida pela empresa Spincore, denominada RadioProcessor. Para esta finalidade optou-se pela construção de uma nova API na linguagem C++, utilizando a API original do RadioProcessor como base, de forma a montar um conjunto de funções simples e intuitivas para a utilização do espectrômetro. Além disso, foi realizada a integração de uma linguagem script à biblioteca, que dá acesso ao usuário a todas as funções básicas de programação, permitindo que um usuário com pouca habilidade de programação possa criar um programa para o controle total do equipamento de forma simples e também tornando o software maleável, sendo possível que novas funções sejam integradas. Isso abre espaço para que o equipamento possa ser utilizado para outras aplicações além das citadas anteriormente. Somada à nova biblioteca, uma interface gráfica foi desenvolvida, a qual compreende o programa de controle do equipamento e também funções para tratamento e visualização de dados, como a transformada inversa de Laplace e transformada de Fourier.

Palavras-chave: RMN em baixo campo. Meios porosos. Instrumentação.

ABSTRACT

ANDREETA-BARSI, M. *Programming of a RF control sistem and data acquisition for a low-cost NMR spectrômeter* 2011. 150p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The objective of this project was the assembling and automatization of a low cost NMR spectrometer for the characterization of porous media. The study of porous media through NMR spectroscopy requires a low intensity magnetic field in order to avoid the problems related to the difference of magnetic susceptibility on the fluid-solid interface. For that reason, a low field electromagnet, operating on the proton frequency of 2MHz (0.047 Tesla) and of simple design was built. As to keep all the equipment as low cost as possible, the following components were also assembled in laboratory: the magnet's power supply, a 2MHz amplifier, the quarter-wave components and the necessary softwares. The goal of the software developed was to control the RF generation and acquisition board, which was acquired from the enterprise Spincore, further named RadioProcessor. To achieve this goal, it was decided the development of a new API, in the C++ language, which uses the original board's API as a base in order to assemble a group of functions that are simpler and more intuitive to the end user. In addition, a script language was integrated to the API's library, allowing users with little programming knowledge to write a program which controls the whole equipment in an easy way and also adding flexibility to the software, as it becomes easy to add new functions. This permits that the equipment be easily changed to include other applications in the future. Finally, a graphical interface was developed, which comprehends the equipment control software and the visualization of the data.

Keywords: Low-field NMR. Porous Media. Instrumentation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplificação da montagem experimental implementada e a interação com a placa RadioProcessor. Esta pode tanto estar em um bloco separado, e ser conectada via USB ao computador (como mostra a figura), ou estar interna ao computador, fixada em uma das entradas PCI.....	33
Figura 2 -	Representação vetorial do vetor de magnetização em rotação. Classicamente, a rotação do núcleo entorno do próprio eixo dá origem ao vetor de momento magnético $\vec{\mu}$, que por sua vez, realiza o movimento de precessão entorno do campo magnético aplicado com frequência ω	38
Figura 3 -	Sistema girante de coordenadas. As coordenadas x' e y' no plano xy rotacionam com velocidade angular Ω acompanhando vetor de magnetização $\vec{\mu}$ enquanto z' rotaciona em torno de seu próprio eixo. As coordenadas (x,y,z) em preto representam as coordenadas fixas do laboratório.....	39
Figura 4 -	Separação dos níveis de energia devido ao efeito Zeeman para o núcleo ^1H ...	42
Figura 5 -	Comportamento da magnetização resultante dos spins sob efeito de um campo magnético perturbatório $\vec{B}_1$ perpendicular ao campo externo estático. O ângulo θ é definido por $\theta = \gamma B_1 t$, onde t é o tempo em que $\vec{B}_1$ é aplicado.....	47
Figura 6 -	Composição do campo linearmente polarizado $\vec{B}$ em dois campos circularmente polarizados $\vec{B}_{AH}$ e $\vec{B}_H$. O primeiro rotaciona no sentido anti-horário e o segundo no sentido horário.....	49
Figura 7 -	Exemplo da divisão do campo linearmente polarizado em duas componentes no plano em que a bobina é colocada (a), e o sinal de RMN gerado (b).....	50

Figura 8 -	Dependência dos perfis de excitação com o tempo de aplicação do pulso.....	53
Figura 9 -	Forma Lorentziana das linhas de absorção e dispersão. A largura a meia altura da linha de absorção é dada por $\Delta\omega = (\pi T_2)^{-1}$	54
Figura 10 -	Procedimento de calibração de pulso de 180°	55
Figura 11 -	Efeito da inomogeneidade do campo no tempo de relaxação transversal T_2 . Em (a) está o FID observado e em (b) a transformada de Fourier indicando o alargamento da linha no espectro de frequências excitado.....	56
Figura 12 -	Experimento de Spin-Eco de Hahn.....	58
Figura 13 -	Seqüência CPMG.....	59
Figura 14 -	Exemplo do resultado esperado em uma seqüência Inversão-Recuperação.....	60
Figura 15 -	Demonstração da proporcionalidade entre os tempos de relaxação e os tamanhos dos poros.....	70
Figura 16 -	Exemplo do funcionamento da Transformada Inversa de Laplace.....	72
Figura 17 -	a) Efeito de um campo magnético constante aplicado em um sistema de núcleos quadrupolar com spin $I = 3/2$, em b) além do efeito do campo magnético, o efeito da interação quadrupolar como perturbação da interação Zeeman, e em c) o espectro do sistema de núcleos, onde se pode observar o desdobramento das linhas espectrais devido ao acoplamento quadrupolar.....	77
Figura 18 -	a) Efeito da interação quadrupolar em um sistema de núcleos quadrupolar com spin $I = 3/2$, em b) efeito da interação Zeeman como perturbação da interação quadrupolar, e em c) o espectro de RQN.....	78

Figura 19 -	Sistema de geração de sinal de RMN.....	81
Figura 20 -	Sistema de geração de pulso de radiofrequência. O sintetizador gera a uma onda de radiofrequência senoidal. O programador de pulso ativa o faseamento da onda e o chaveamento através do qual o pulso é gerado. Finalmente o pulso é amplificado e enviado para a sonda.....	82
Figura 21 -	Circuito de aquisição do sinal de RMN.....	84
Figura 22 -	Propriedade de diodos em (a) e de diodos cruzados em (b).....	85
Figura 23 -	Visualização do circuito mais simples encontrado em sondas de RMN composto por capacitores e um indutor. Existem dois capacitores, um em série e outro em paralelo, dos quais usualmente o capacitor em paralelo é um capacitor variável com o qual é realizada a sintonia do sistema. A amostra fica localizada dentro do indutor L.....	85
Figura 24 -	Duplexador formado com cabo coaxial de comprimento $\lambda/4$ e diodos cruzados.....	89
Figura 25 -	Rede- π que gera o casamento das impedâncias de entrada e saída da mesma forma que um cabo coaxial de comprimento $\lambda/4$	90
Figura 26 -	Estágios de um receptor digital.....	91
Figura 27 -	Aquisição em fase e quadratura.....	94
Figura 28 -	Montagem do Equipamento Desenvolvido.....	97
Figura 29 -	Bobinas de Helmholtz. O plano central é a região de maior homogeneidade de campo.....	98

Figura 30 -	Geometria final do magneto construído. Em (a) o resultado esquemático do calculo realizado pelo método dos elementos finitos e em (b) a peça já construída.....	99
Figura 31 -	Protótipo construído da fonte de alimentação do magneto resistivo.....	99
Figura 32 -	Diagrama de blocos dos componentes principais que constituem a fonte de alimentação	99
Figura 33 -	Medidas da oscilação do campo magnético externo. Em (a) estão três medidas da oscilação do campo externo por aproximadamente 7 horas. Em (b) está o histograma dos valores medidos.....	101
Figura 34 -	Sonda construída para 2MHz.....	102
Figura 35 -	Diagrama de blocos do amplificador de potência construído para o equipamento.....	102
Figura 36 -	Pulso de RF antes e após amplificação.....	103
Figura 37 -	Amplitude de saída atenuada em 20dB em relação a voltagem de entrada do amplificador de 2MHz.....	104
Figura 38 -	Arquitetura da placa FPGA RadioProcessor.....	105
Figura 39 -	Documentação da API da placa RadioProcessor. A API contém 71 diferentes funções de interação com a placa, a listagem completa pode ser encontrada em: http://www.spincore.com/support/spinapi/reference/productio n/2011-08-25/spinapi_8h.html	107

Figura 40 -	Comparação de um programa de um único pulso construído em (a) com a biblioteca desenvolvida e em (b) com a API original do RadioProcessor.....	110
Figura 41 -	Exemplos de experimentos observados através do uso da biblioteca em Scilab. Em (a) e (b) estão a seqüência aplicada e o resultado observado respectivamente, utilizando a técnica de aquisição aberta. Em (c) está o exemplo de visualização de uma calibração de pulso.....	111
Figura 42 -	Interface gráfica inicial, desenvolvida em Scilab.....	113
Figura 43 -	Exemplo de sinal adquirido de uma CPMG. Parte real do sinal em vermelho e parte imaginária em verde.....	113
Figura 44 -	Diagrama de blocos do software desenvolvido em C++. Os objetos Registros, Aquisição e Seqüência de Pulso são chamados pelo objeto principal, Controle, que realiza a comunicação direta com a placa.....	114
Figura 45 -	Diagrama de blocos da interface desenvolvida em C++. O objeto interface cria os objetos gráficos e faz o controle entre a biblioteca criada em c++ para a placa e os elementos de gerenciamento. O elemento de gerenciamento de arquivos cuida da leitura e escrita dos dados, o gerenciamento de dados cuida das transformações (Fourier) e da montagem dos gráficos e finalmente o gerenciamento de seqüência cria e lida com a interface para criar a seqüência de pulso.....	118
Figura 46 -	Interface para a construção da seqüência de pulsos, com o exemplo de uma CPMG. Para cada evento é associada uma duração, através da linha denominada <i>delay</i>	119
Figura 47 -	Separação de dois meios, decaimento exponencial obtido através da medida do tempo de relaxação T_2	124

Figura 48 -	Ajuste mono exponencial das amostras de água e óleo (a e c) e o respectivo resíduo (diferença entre o ajuste e o sinal)(b e d).....	125
Figura 49 -	Ajuste bi exponencial das amostras de água e óleo (a e c) e o respectivo resíduo (diferença entre o ajuste e o sinal)(b e d).....	126
Figura 50 -	Em (a) decaimento exponencial para as amostras de óleo e água juntas em um mesmo frasco, juntamente com o ajuste bi-exponencial. Em (b) a curva de resíduo relacionada.....	127
Figura 51 -	iLT das amostras medidas separadamente. A amostra de óleo, em laranja tem variação de tempos de relaxação condizentes com o ajuste bi exponencial (20ms até 260ms). Já a água, em azul, tem uma distribuição larga (600ms até 6 segundos).....	129
Figura 52 -	Transformada de Inversa de Laplace das amostras de água, óleo e água e óleo juntas. Em (a) as três curvas são apresentadas separadas e em (b) as curvas são apresentadas juntas.....	130
Figura 53 -	Amostra de Rocha Porosa de Arenito.....	132
Figura 54 -	Amostras de osso da cabeça de boi. Em (a) tem-se a primeira amostra, com poros menores, e em (b) está a segunda amostra, com poros bem maiores, representando uma amostra de tecido ósseo possivelmente osteoporosa.....	132
Figura 55 -	Experimento de CMPG para um frasco contendo uma amostra de água Milli-Q. Em (a) está o decaimento exponencial medido no equipamento desenvolvido e em (b) está a distribuição de tempo de relaxação correspondente.....	133
Figura 56 -	Seções transversais de imagens de raio X das amostras de ossos.....	135

Figura 57 -	Curvas obtidas para CPMG das amostras de Ossos.....	136
Figura 58 -	Distribuições dos tempos de relaxação das duas amostras de ossos e de água livre.....	137
Figura 59 -	Distribuições dos tempos de relaxação das medidas dos espectrômetros A e B das duas amostras de ossos e de água livre.....	138
Figura 60 -	Medida da relaxação transversal na amostra de rocha saturada em água Milli-Q. O decaimento exponencial obtido pelo experimento de CPMG está em (a) e em (b) está o resultado da aplicação da iLT.....	139
Figura 61 -	Distribuição de tempos de relaxação transversal em 2MHz (linha preta) e em 20MHz (vermelho tracejado).....	140
Figura 62 -	Distribuição de tempos de relaxação transversal em 2MHz para diferentes número de médias aplicado.....	141
Figura 63 -	Espectro em RMNz de uma amostra de $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ obtido no espectrômetro desenvolvido (vermelho) e em um completamente comercial (azul).....	143
Figura 64 -	Espectro de NQR de ^{35}Cl de uma amostra monocristalina de KClO_3 sob atuação de um campo magnético fraco perturbativo, à esquerda está o FID obtido e à direita sua transformada de Fourier.....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Referência entre o número atômico e de massa e o spin atômico.....	37
Tabela 3.1 -	Elementos que apresentam spin $I \geq 1$	74
Tabela 5.1 -	Set de funções implementadas para a utilização do RadioProcessor..	108
Tabela 5.3.2 -	Simulação da ciclagem de fase.....	116
Tabela 6.1.1 -	Valores para T2 para os ajustes biexponenciais para a amostra de água, óleo e água e óleo juntas respectivamente.....	128
Tabela 6.2.2.1 -	Valores para T2 para os ajustes exponenciais para as curvas de CPMG dos ossos.....	137

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

USP	–	Universidade de São Paulo
CAPES	–	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	–	Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FAPESP	–	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
RMN	–	Ressonância Magnética Nuclear
TF	–	Transformada de Fourier
RMNz	–	Ressonância Magnética Nuclear em campo externo nulo
FID	–	Free Induction Decay
RF	–	Radiofrequência
LEAR	–	Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução
IFSC	–	Instituto de Física de São Carlos
iLT	–	Transformada Inversa de Laplace
T ₂	–	Tempo de relaxação transversal
RQN	–	Ressonância Quadrupolar Nuclear
FPGA	–	Field Processing Gate Array
API	–	Application Programming Interface
NCO	–	Numeric Controlled Oscillator.

SUMÁRIO

1. Introdução	31
2. Ressonância Magnética Nuclear.....	35
2.1. Descrição Semi - Clássica	36
2.2. Pulsos de Radiofrequência.....	44
2.3. O sinal de RMN	48
2.4. Medidas dos Tempos de Relaxação.....	57
2.4.1. Tempo de relaxação transversal T_2	57
2.4.2. Tempo de relaxação longitudinal T_1	59
3. Aplicações	63
3.1. Meios Porosos.....	63
3.1.1. Relaxação em Líquidos	63
3.1.2. Relaxação em meios Porosos	67
3.2. RMN em Campo Zero e Ressonância Quadrupolar Magnética.	72
4. Instrumentação	81
4.1. Geração do Sinal de Transmissão.....	82
4.2. Circuito de Recepção do Sinal.....	84
4.2.1. Sonda	85
4.2.2. Duplexador, pré-amplificador e filtros	88
4.2.3. Receptor Digital.....	91
4.2.4. Aquisição em Fase e Quadratura	93
5. O Equipamento desenvolvido.....	97
5.1. Equipamentos eletrônicos.....	97
5.2. A placa RadioProcessor.....	104
5.3. O software desenvolvido.	108
6. Resultados.....	123
6.1. Separação de dois meios.....	124
6.2. Aplicação em meios porosos.....	131
6.2.1.Preparação das amostras	131
6.2.2.Amostras porosas de tecido ósseo.	134

6.2.3.Aplicação para a área do petróleo – Rocha de Arenito.....	138
6.3. Aplicação em Campo Zero e RQN.	142
7. Conclusões e Perspectivas	145
Referencias.....	147

1 Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) sofreu nos últimos 50 anos um crescimento vertiginoso, que resultou na sua utilização em várias áreas do conhecimento, não se limitando apenas à Física e à Química. Infelizmente, este crescimento foi acompanhado também pelo colossal aumento dos preços dos espectrômetros, que facilmente atingiram a ordem de grandeza de mega-dólares. No entanto, existem várias aplicações importantes que podem ser desenvolvidas com equipamentos de baixo custo, praticamente feitos em casa.

O grupo de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), do Instituto de Física de São Carlos, vem nas últimas três décadas buscando formas de aprimorar o uso da tecnologia de RMN para obter resultados em áreas que vão desde manipulação de informação quântica à imagens médicas, contribuindo especialmente no desenvolvimento de nova instrumentação. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento, construção e automação de um equipamento para a aplicação da técnica de RMN no estudo de meios porosos, além de aplicações em campo zero para estudo de materiais magnéticos e RQN.

A utilização de RMN para a caracterização de meios porosos é amplamente conhecida, contribuindo de forma extensiva na caracterização destes materiais, sendo aplicada principalmente no estudo de rochas de petróleo. Através de medidas de tempos de relaxação (T_1 e T_2) e coeficientes de difusão é possível obter uma distribuição que indica a permeabilidade do meio poroso¹, permitindo, no caso de rochas petrolíferas, conseguir uma estimativa da quantidade de petróleo existente naquela região e sua exploração. Além disso, outras importantes aplicações estão sendo avaliadas como, por exemplo, o possível diagnóstico de osteoporose^{2,3}.

O estudo de meios porosos através do tempo de relaxação T_2 por RMN enfrenta dificuldades quando o campo externo aplicado é muito intenso. Neste caso, a diferença de susceptibilidade magnética na interface entre o fluido e o sólido provoca o aparecimento de gradientes de campo magnético internos, fazendo que o tempo de relaxação medido seja um tempo de relaxação efetivo.^{1,4} Por esse motivo, o campo magnético gerado pelo magneto deveria ser baixo, operando na frequência de próton de 2MHz, para minimizar estes problemas associados com susceptibilidade magnética. Isto fez com que se tornasse viável a construção de um magneto de baixo custo e que fosse de simples design.

As técnicas de RMN em campo zero e RQN também são aplicações de baixo custo por não necessitarem da aplicação de um campo magnético externo intenso. RQN é uma técnica muito similar à RMN que utiliza, ao invés de intensos campos magnéticos para estabelecer os níveis de energia Zeeman, a interação entre os núcleos atômicos quadrupolares ($\text{spin} > 1/2$) e os gradientes de campo elétrico, gratuitamente presentes no interior das amostras.

A facilidade para construir espectrômetros de RMN e RQN destinados a várias aplicações importantes, aliados à experiência de nosso grupo na manipulação de spins nucleares, advinda do desenvolvimento de métodos avançados de RMN, incluindo Informação Quântica (IQ), nos permite, nesse momento, iniciar pesquisas em diferentes áreas com este espectrômetro.

O espectrômetro constitui-se basicamente de um magneto, uma sonda, uma fonte geradora de pulsos de radiofrequência e de aquisição de dados. Como as seqüências de pulso mais utilizadas de RMN para este fim não são muito complicadas, o design do espectrômetro torna-se relativamente simples, quando comparado com os espectrômetros comerciais de alto custo.

Para manter o projeto com o custo mais baixo possível, foi decido construir boa parte dos componentes em laboratório, sendo estes:

- o magneto resistivo;
- a fonte de alimentação para o magneto;
- componentes de radiofrequência (sonda, amplificadores, etc);
- os softwares necessários (programação da seqüência de pulso, aquisição, processamento de dados básico, etc).

O projeto dos componentes eletrônicos foi desenvolvido pelo engenheiro em eletrônica, Dr. Edson G.E. Vidoto, com colaboração dos senhores Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim, técnico em mecânica e João Gomes da Silva Filho, técnico em eletrônica, tanto no desenvolvimento quanto na montagem das peças que compõe cada um destes componentes.

Dentre os equipamentos comerciais estão o pré-amplificador, um computador pessoal, e por fim a fonte geradora de pulsos de radiofrequência. Esta última trata-se de uma placa FPGA (*Field Programmable Gate Array*), adquirida da empresa Spincore, denominada RadioProcessor (www.spincore.com). Diferentemente dos chips comuns, que são pré-programados pelo

provedor, a FPGA é um hardware que é reconfigurável, permitindo que suas funcionalidades sejam redefinidas em baixo nível pelo usuário.

Pelo fato do RadioProcessor tratar-se basicamente de uma FPGA, é possível reconfigurá-lo para realizar uma vasta gama de experimentos de RMN. Além disso, a placa permite gerar os pulsos de RF para a excitação dos núcleos atômicos e adquirir digitalmente o sinal de ressonância, servindo como um console completo tanto para experimentos de RMN quanto de RQN.

A montagem experimental é bastante simples, como mostra a Figura 1. A placa é ligada diretamente a um computador pessoal (utilizando portas USB ou PCI), e a comunicação é feita através de uma API (*Application Programming Interface*), elaborada em linguagem C. Apesar desta API ser bastante abrangente, ela não permite realizar todas as operações desejadas, e a mesma não possui um formato amigável para o usuário final.

Figura 1 - Exemplificação da montagem experimental implementada e a interação com a placa RadioProcessor (http://www.spincore.com/CD/RadioProcessor/RadioProcessor_manual.pdf). Esta pode tanto estar em um bloco separado, e ser conectada via USB ao computador (como mostra a figura), ou estar interna ao computador, fixada em uma das entradas PCI.

Desta forma, este projeto compreendeu também a familiarização, domínio e programação desta placa para a utilização da mesma para programar as seqüências de pulsos para a realização dos experimentos de RMN e RQN previamente citados. Assim a contribuição da aluna a este projeto está no estudo do uso desta FPGA para estas aplicações, com testes experimentais, e o

desenvolvimento de um software de controle que permite o uso inteligente dos recursos da placa, facilitando seu uso para o usuário final.

Para esta finalidade optou-se pela construção de uma nova API na linguagem C++, utilizando a API original como base, de forma a montar um conjunto de funções simples e intuitivas para a utilização do espectrômetro.

Além disso, foi realizada a integração de uma linguagem script à biblioteca, que dá acesso ao usuário a todas as funções básicas de programação. Esta funcionalidade permite que usuário com pouca habilidade de programação possa criar um programa para o controle total do equipamento de forma simples. Esta integração permite também que o programa final seja maleável, tornando possível que novas funções sejam integradas. Isso abre espaço para que o equipamento possa ser utilizado para aplicações distintas.

Somada à nova biblioteca, uma interface gráfica foi desenvolvida, a qual compreende o programa de controle do equipamento e também funções para tratamento e visualização de dados, transformada de Fourier, etc.

Nos capítulos seguintes será feita uma breve apresentação da teoria de RMN, compreendendo no capítulo 2 a teoria básica e no capítulo 3 uma breve explicação da teoria envolvida nas aplicações pretendidas.

No capítulo 4 será feita uma visão geral dos equipamentos necessários para a montagem completa de um espectrômetro de RMN, abordando o sistema de geração e aquisição de sinal, a sonda e o magneto utilizado.

O capítulo 5 apresenta o equipamento e softwares desenvolvidos. Neste capítulo será explicada as características dos softwares em detalhes e será apresentada a interface desenvolvida.

Finalmente os capítulos 6 e 7 apresentam os resultados obtidos com este equipamento nas aplicações aqui apresentadas e as conclusões deste projeto, respectivamente.

2 Ressonância Magnética Nuclear

Em 1922, Otto Stern e Walther Gerlach⁵ observaram que um feixe de átomos de prata neutros sofria deflexão quando transmitido através de uma região de campo magnético heterogêneo. Como os átomos eram neutros, a deflexão da trajetória do feixe indicou que a interação com o campo magnético surgia devido a uma característica magnética dos elétrons. Esta característica foi relacionada a um momento angular intrínseco da partícula, chamado de *spin eletrônico*. Mais tarde, outros experimentos mostraram que não somente o elétron, mas o núcleo atômico também apresentava spin próprio.

Foi *Rabi* na década de 30⁶ que mostrou que, utilizando um campo magnético variável, pode-se manipular o momento magnético (*spin*) do núcleo atômico, trocando seu estado energético. Esta manipulação dos estados energéticos dos núcleos atômicos levou ao que é hoje uma técnica rotineira de espectroscopia para físicos e químicos de todo o mundo, a *Ressonância Magnética Nuclear* (RMN). O que torna esta técnica tão interessante é a possibilidade de poder selecionar entre diversas contribuições de diversas susceptibilidades magnéticas, a contribuição de interesse e observá-la, mesmo que seja muito pequena. Além disso, é uma técnica não invasiva, e uma das poucas técnicas que pode ser aplicada para os três estados da matéria, sendo que alguns espectros podem ser obtidos com poucos microgramas de amostra.

Os primeiros sinais foram observados independentemente por dois grupos de físicos em 1945: Bloch, Hansen e Packard Universidade de Stanford detectaram sinal de prótons de água⁷; enquanto que Purcell, Torrey e Pound o observaram na Universidade de Harvard em prótons de cera de parafina⁷. Pouco tempo depois, em 1952, Bloch e Purcell foram premiados juntos com o Nobel de Física por esta descoberta^{7,8}.

Dali em diante, o avanço da técnica foi extremamente rápido. O primeiro espectrômetro de RMN com alta resolução para fins comerciais, for produzido em 1953⁷⁹ e espectrômetros como este, tornaram-se parte integral de laboratórios de todo o mundo. Com o avanço dos espectrômetros, hoje é possível detectar quase qualquer núcleo que tenha momento magnético.

Esta propriedade magnética dos núcleos atômicos será descrita neste capítulo^{7,1012}, focando em especial ao núcleo de hidrogênio (H), mais especificamente, ao isótopo ¹H.

2.1 Descrição Semi - Clássica

O entendimento do processo envolvido em um experimento de RMN necessita da descrição do comportamento de um *spin* quando este se encontra em uma região de atuação de campo magnético uniforme. Como esta descrição é realizada através de vários análogos clássicos, mas ao mesmo tempo levando em conta os aspectos quânticos envolvidos, ela é chamada de descrição semi-clássica. Como foi dito anteriormente, tanto os elétrons como o núcleo atômico possui *spin*. Na visão clássica, o spin pode ser entendido como a rotação que o núcleo e os elétrons realizam em torno de seu próprio eixo, dando origem a uma propriedade vetorial intrínseca das partículas subatômicas chamada momento angular (símbolo $\vec{J}$), definido da forma:

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck, dividida por 2π , e $\vec{I}$ é o spin da partícula.

Classicamente, uma partícula carregada em movimento dá origem a um campo magnético. Como tanto o próton quanto o elétron são partículas carregadas*, este momento angular dá origem a um momento magnético, (símbolo $\vec{\mu}$), respeitando a expressão:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.2)$$

onde γ é uma constante intrínseca de cada núcleo chamada de fator giromagnético.

É o fator giromagnético que determina a magnitude do vetor de magnetização da partícula, e consequentemente, a força da interação com o campo magnético aplicado ao material. Quanto maior for o fator giromagnético, maior será o sinal obtido através de um experimento de RMN¹⁰.

Para que o núcleo apresente momento magnético, é necessário que este tenha momento de *spin* não nulo. O núcleo é constituído de prótons e os nêutrons, ambos apresentando *spin* $\frac{1}{2}$. Cada partícula com *spin* positivo é pareada com outra partícula de *spin* negativo, assim, se o

* No caso este é apenas um análogo clássico, já que o nêutron que é uma partícula neutra possui momento magnético.

número de prótons e o número de nêutrons forem pares, todas as partículas estarão pareadas, e o *spin* total do núcleo é zero.

Já núcleos com o número atômico Z par ou ímpar e número de massa A par, tem *spin* resultante diferente de zero. O mesmo acontece para átomos com Z ímpar e número de massa A par, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Referência entre o número atômico e de massa e o spin atômico.

Numero de Massa	Numero Atômico	Spin Nuclear
ímpar	par ou ímpar	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
par	par	0
par	ímpar	1, 2, 3...

Esta tabela mostra que núcleos como ^{12}C e ^{16}O têm *spin* nulo, os tornando indetectáveis via RMN. No entanto, isótopos desses núcleos como o ^1H e o ^{13}C têm spin diferente de zero. Como o ^1H , com spin nuclear $\frac{1}{2}$, é o núcleo de hidrogênio mais comumente encontrado na natureza (mais de 99%)¹², ele é elemento chave em muitas aplicações de RMN. Por esse motivo, o átomo ^1H será utilizado como base para explicar o fenômeno de interação entre o momento magnético do núcleo e um campo magnético externo.

Na visão clássica, quando o núcleo de ^1H entra em contato com um campo magnético, o vetor momento magnético $\vec{\mu}$ gira de forma a alinhar completamente com o campo magnético aplicado $\vec{B}_0$. Mas como o núcleo tem também momento angular, $\vec{\mu}$ passa a realizar um movimento de precessão em torno de $\vec{B}_0$, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Representação vetorial do vetor de magnetização em rotação. Classicamente, a rotação do núcleo entorno do próprio eixo dá origem ao vetor de momento magnético $\vec{\mu}$, que por sua vez, realiza o movimento de precessão entorno do campo magnético aplicado com frequência ω .

O torque T que surge devido à variação do momento angular na partícula é dado por:

$$\vec{T} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.3)$$

Como foi mostrado na equação (2.2), $\vec{\mu}$ depende do momento angular. Então a equação (2.3) pode ser reescrita apenas em termos do momento magnético:

$$\vec{T} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B} \quad (2.4)$$

Para solucionar a equação (2.4) é útil a introdução de um novo sistema de coordenadas chamado de *sistema girante de coordenadas*, que acompanha o movimento de rotação do momento magnético da partícula. Supondo que o movimento de rotação tenha velocidade angular Ω (x', y', z') este novo sistema de coordenadas gira conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 - Sistema girante de coordenadas. As coordenadas x' e y' no plano xy rotacionam com velocidade angular Ω acompanhando vetor de magnetização $\vec{\mu}$ enquanto z rotaciona em torno de seu próprio eixo. As coordenadas (x, y, z) em preto representam as coordenadas fixas do laboratório.

Para analisar o vetor momento magnético no sistema girante, é feita a seguinte consideração. Sendo $\vec{\mu}$ representado por:

$$\vec{\mu} = \mu_i \vec{i} + \mu_j \vec{j} + \mu_k \vec{k} \quad (2.5)$$

Ao considerar que os versores (i, j, k) variam no tempo devido à rotação realizada no referencial do laboratório, uma rotação instantânea de um versor será dada por:

$$\frac{d\vec{i}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{i} \quad (2.6)$$

Fazendo a derivada temporal de (2.5), chega-se na relação entre a variação temporal do momento magnético no referencial do laboratório e a variação temporal no sistema girante:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\partial\vec{\mu}}{\partial t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} \quad (2.7)$$

Combinando este resultado, com o obtido da equação (2.4) segue,

$$\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} \rightarrow \frac{\partial\vec{\mu}}{\partial t} = \vec{\mu} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) \quad (2.8)$$

na qual,

$$\vec{B}_{ef} = \left(\vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) \quad (2.9)$$

é chamado de *campo magnético efetivo* no sistema girante, que é a superposição do campo magnético real com o campo fictício $\vec{\Omega}/\gamma$ gerado pela rotação do momento angular.

No caso particular em que o sistema está em ressonância, $\vec{\mu}$ está estacionário no sistema girante. Desta forma chega-se no valor para $\vec{\Omega}$ dado por:

$$\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial t} = \vec{\mu} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) = 0 \Rightarrow \left(\vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right) = 0 \Rightarrow \vec{\Omega} = -\gamma\vec{B} \quad (2.10)$$

Supondo o campo magnético $\vec{B}$ estático B_0 na direção z, a frequência do sistema girante é dada por:

$$\vec{\Omega} = -\gamma\vec{B} = -\gamma B_0 \hat{z} = \omega_0 \quad (2.11)$$

Esta frequência é conhecida como *frequência de Larmor*, que define a frequência de precessão dos núcleos. Como o fator giromagnético é específico para cada núcleo, a frequência de precessão de diferentes núcleos sob a ação de um mesmo campo magnético externo também

será específica para cada núcleo. Isso permite que núcleos diferentes possam ser observados separadamente em um experimento de RMN.

Se o campo magnético externo for mudado, a frequência de Larmor também irá variar. Por exemplo, o núcleo ^1H , quando sob ação de um campo magnético estático de 1 Tesla (10,000 Gauss), terá frequência de 42,6 milhões de ciclos por segundo (42,6 MHz). Já em baixo campo de 0,047 Tesla (470 Gauss), o mesmo núcleo terá frequência de 2MHz. Como a frequência de Larmor é essencial para os experimentos de RMN, em especial a frequência de Larmor de ^1H para uma grande gama de aplicações, muitas vezes o magneto gerador do campo externo é identificado por esta frequência ao invés da magnitude do campo. Por esse motivo, o magneto desenvolvido nesse trabalho é referido como um *magneto de 2MHz*.

A frequência de Larmor indica não somente a frequência de precessão dos núcleos, como também a frequência da radiação eletromagnética necessária para manipular os estados energéticos que os núcleos se encontram. Para verificar isso, estuda-se a *hamiltoniana* que corresponde a energia total do sistema:

$$H(\theta) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos(\theta) \quad (2.12)$$

Onde θ é o ângulo entre os dois vetores, como pôde ser visto na Figura 2. Já sabendo como o momento magnético depende do spin através das equações (2.1) e (2.2), e assumindo o campo magnético estático B_0 na direção z , a energia do sistema será claramente dependente da componente z do spin:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.13)$$

$$E = -B_0 \gamma \hbar I_z \quad (2.14)$$

O a componente z do *spin* nuclear é uma grandeza quantizada, ou seja, não pode assumir qualquer valor, mas sim apenas poderá assumir valores limitados pelo número quântico m , onde $m = -I, -I+1, \dots, I$. Assim os auto-estados do sistema serão dados por:

$$E_m = -B_0 \gamma \hbar m_z \quad (2.15)$$

Isso significa que os estados energéticos, antes degenerados, serão separados em diversos níveis energéticos, dependentes da componente m_z do núcleo. No caso do núcleo de ^1H , será um sistema de dois níveis energéticos, como mostra a Figura 4. As energias possíveis deste sistema são calculadas aplicando-se a condição de $m_z = \pm 1/2$ em (2.15):

$$E_{+1/2} = -\frac{\gamma\hbar B_0}{2} \quad (2.16)$$

$$E_{-1/2} = +\frac{\gamma\hbar B_0}{2} \quad (2.17)$$

Figura 4 - Separação dos níveis de energia devido ao efeito Zeeman para o núcleo ^1H .

Este desdobramento dos níveis de energia devido à ação do campo magnético é chamado de *Efeito Zeeman*. A separação entre os níveis é dada por:

$$\Delta E = \frac{\hbar B_0}{2} - \left(-\frac{\hbar B_0}{2} \right) = \hbar B_0 \quad (2.18)$$

Isso significa que para que uma partícula mude de estado energético ela precisa receber um pacote de energia dado por esta energia de transição. Toda energia irradiada e absorvida num sistema quântico é proporcional à frequência da onda eletromagnética irradiada. Como a energia de absorção de um fóton é $\Delta E = -\omega\hbar$, onde ω é a frequência do fóton, tem-se que para o núcleo ^1H , a frequência de absorção é dada por:

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (2.19)$$

Que é a frequência de Larmor, o mesmo resultado ao obtido anteriormente.

No caso de uma amostra real, não existe um único núcleo, mas sim por volta de 10^{23} núcleos, e para que ocorra a excitação de um estado de menor energia para um estado de maior energia, a teoria mostra que é necessário que hajam mais partículas no estado de menor energia. E é exatamente isso o que ocorre no equilíbrio térmico. Neste caso, a relação entre as partículas em cada estado energético pode ser descrita pela *distribuição de Boltzmann*, como mostra a equação (2.20)¹⁰.

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = \exp\left(\frac{-\hbar\gamma B_0}{\kappa_B T}\right) \quad (2.20)$$

onde T é a temperatura em *Kelvin* e κ_B é a constante de Boltzmann.

Para a magnitude do campo magnético externo aplicado em experimentos de RMN (da ordem de alguns Tesla), a energia magnética $\hbar\gamma B_0$ é muito menor que a energia térmica $\kappa_B T$, então embora exista diferença entre os níveis de energia, ela é muito pequena. No entanto, essa pequena diferença de população entre os níveis cria uma magnetização resultante no eixo z , chamada de magnetização de equilíbrio. É simples visualizar o aparecimento desta magnetização através da imagem clássica do movimento de precessão dos *spins*, na qual a pequena parcela de *spins* que representa a diferença de população no nível de menor energia tem a componente z de

seus momentos magnéticos somada. As componentes transversais desaparecem devido à aleatoriedade do movimento dos *spins* entorno do cone de precessão.

Como a magnetização de equilíbrio é muito pequena e por ela estar alinhada ao campo externo aplicado, sua detecção é realizada através da aplicação de uma perturbação ao sistema, para retirá-la do equilíbrio e medi-la. Hoje, a técnica mais utilizada para isso é a aplicação de *pulsos de radiofrequência*.

2.2 Pulsos de Radiofrequência

Da soma de cada contribuição dos vetores momentos magnéticos individuais, faz com que surja uma magnetização resultante, denominada M_0 :

$$M_0 = \sum \mu \quad (2.21)$$

Como é de se esperar, o estado de equilíbrio que dá origem a esta magnetização não é atingido instantaneamente. Como será discutido em mais detalhes posteriormente, após a amostra entrar em contato com o campo magnético externo existe um tempo característico de transição entre o estado de equilíbrio antigo para o novo estado de equilíbrio. Este é um dos processos chamados de *relaxação do sistema*¹⁰.

Transições entre os níveis de energia, definidos anteriormente pela atuação do efeito *Zeeman*, podem ser induzidas através da aplicação de um novo potencial perturbativo ao sistema. Esta perturbação nada mais é que a atuação de um novo campo magnético que oscila na frequência de *Larmor* apropriada. Considerando este campo magnético aplicado na direção x , da forma $\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\Omega t + \phi)\hat{x}$, a hamiltoniana perturbativa será descrita da forma:

$$H'(t) = -\mu \cdot \vec{B}_1(t) = -\hbar \gamma I_x [2B_1 \cos(\Omega t + \phi)] \quad (2.22)$$

na qual, I_x (assim como I_y) é componente transversal do operador momento de spin.

Utilizando a teoria das perturbações dependentes do tempo, chega-se que transições entre os estados serão induzidas quando a frequência do campo perturbativo aplicado é próxima à

freqüência de *Larmor*. A probabilidade com que estas transições irão ocorrer é dada pela *regra de ouro de Fermi* que descreve a probabilidade de transição de um estado com nível de energia a para um estado com energia b como¹³:

$$P_{a \rightarrow b} = P_{b \rightarrow a} \propto \left| \langle a | H'(t) | b \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (2.23)$$

na qual $H'(t)$ é o potencial perturbativo aplicado.

De (2.23) nota-se que apenas campos magnéticos perpendiculares ao campo magnético externo irão induzir estas transições, de forma que os elementos de matriz entre estados diferentes (a e b) não sejam nulas, que é o caso para os operadores de spin I_x e I_y .

Ao atuar esta perturbação, o campo magnético $\vec{B}$ total no sistema de spins será a soma do campo magnético estático e o campo $\vec{B}_1$. Assim, a evolução temporal do valor esperado da magnetização será dada por:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{M} \rangle = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{M}] = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \quad (2.24)$$

Como $\vec{B}_1$ acompanha o movimento de precessão da magnetização, pode-se novamente usar o referencial girante definido anteriormente. Neste referencial, o campo resultante é dado por:

$$\vec{B} = \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma} \right) \hat{z}' + B_1 \hat{x}' \xrightarrow{\Omega = B_0 \gamma} \vec{B} = B_1 \hat{x}' \quad (2.25)$$

Em um experimento real, a freqüência de precessão dos núcleos é influenciada pelo ambiente molecular em que ele se encontra, ocasionando pequenos desvios na freqüência de Larmor do núcleo em estudo. No entanto, são estas alterações que trazem informações importantes sobre a estrutura molecular da amostra.

Este efeito é chamado de *desvio químico*, pois o campo sentido pelo núcleo sofre um desvio do campo B_0 aplicado conforme sua constante de isolamento (do inglês *shielding*

constant) que descreve o efeito do movimento da nuvem eletrônica que o envolve. Desta forma, o desvio químico permite caracterizar o ambiente químico em que o núcleo se encontra, sendo possível, por exemplo, identificar se uma molécula contém um anel aromático ou grupo metil através da espectroscopia do núcleo de ^1H .

Assim, é importante excitar o espectro total das possíveis frequências de precessão dos núcleos da amostra, e para isso, a frequência do campo criado deve compreender uma *banda*, referida como *largura espectral*, na qual a frequência de Larmor é a frequência central.

Para que o experimento compreendesse uma banda de frequências, era utilizada a aplicação de uma onda eletromagnética contínua à amostra. Este tipo de experimento é chamado de *cw* do inglês *continuous wave*. Nos experimentos iniciais de *cw*, a banda era conseguida ou através da variação da frequência (*frequency sweep*), ou através de uma variação do campo aplicado (*field sweep*)^{12,14}.

Mais tarde, com a evolução dos equipamentos, uma nova forma de excitação foi criada que utiliza, ao invés de uma onda contínua, a aplicação pulsos eletromagnéticos para criar o campo perturbativo. Esta técnica é chamada de RMN pulsada, muitas vezes referida também como RMN com *transformada de Fourier*.

Como a frequência de Larmor dos núcleos observados está na faixa de radiofrequência, estes pulsos são chamados de *pulso de radiofrequência*, ou pulsos de *RF*. A banda de excitação dos núcleos está relacionada com o tempo que o pulso é aplicado na amostra. Pulsos mais longos apresentam perfis de excitação estreitos e pulsos curtos abrangem uma banda de excitação maior.

O comportamento da magnetização resultante, depois de aplicado um pulso pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Comportamento da magnetização resultante dos spins sob efeito de um campo magnético perturbatório $\vec{B}_1$ perpendicular ao campo externo estático. O ângulo θ é definido por $\theta = \gamma B_1 t$, onde t é o tempo em que $\vec{B}_1$ é aplicado.

O ângulo entre a nova posição da magnetização e a posição anterior é dado por $\theta = \gamma B_1 t$, onde t é o tempo em que o campo $\vec{B}_1$ atua na amostra, ou seja, o tempo em que o pulso é aplicado.

Após ser retirada do equilíbrio, assim como quando a amostra é colocada em contato com o campo magnético externo pela primeira vez, a magnetização retorna novamente ao equilíbrio térmico através da relaxação do sistema, como mencionado anteriormente. O processo de relaxação da componente z , M_z , da magnetização é relacionado ao resfriamento do sistema através da perda da energia do sistema de *spins* com o ambiente, também referido como rede, na qual ocorre a transferência da energia absorvida pela ação do pulso de RF de volta para o meio. Por esse motivo, esse processo é referido como *relaxação spin-rede*, ou *relaxação longitudinal*, e o tempo relacionado com este processo é denominado T_1 .

Além de surgirem variações na componente M_z ($M_z < M_0$), as componentes M_x e M_y que, no estado de equilíbrio com o campo magnético externo eram nulas, passam a contribuir para a magnetização total. Esta magnetização no plano transversal não se mantém coerente com a magnetização local, devido à perda de coerência de fase entre os spins. Ao deixar o sistema evoluir por tempo suficiente, as componentes M_x e M_y voltam a se anular e a magnetização volta ao equilíbrio, ficando novamente alinhada ao campo magnético externo.

Este processo de perda de coerência no plano transversal é chamada *relaxação spin-spin* ou *relaxação transversal*, e relacionada à evolução de processo está o tempo de relaxação transversal, ou T_2 .

O fenômeno de relaxação transversal é fundamentalmente diferente do fenômeno de relaxação longitudinal, pois corresponde a uma perda de coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais e sua precessão, e, portanto a um aumento de entropia.

A ação dos dois fenômenos de relaxação na evolução da magnetização é descrita pela equação (2.26), conhecida como *equação de Bloch*, estabelecida fenomenologicamente pelo físico Bloch em 1946¹⁵.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{B}) - \left(\frac{M_x \hat{x} + M_y \hat{y}}{T_2} \right) - \left(\frac{(M_z - M_0) \hat{z}}{T_1} \right) \quad (2.26)$$

Assim como o tempo característico T_1 , T_2 também depende das características físico-químicas da amostra. A medida dos tempos de relaxação traz então a possibilidade de extrair muita informação sobre o meio físico que se deseja estudar.

Para melhor explicar como estas medidas são realizadas, é necessária uma explicação prévia de como o sinal de RMN é captado. A construção do equipamento completo de espectroscopia será explicada em detalhes no capítulo 4, mas para entender como o sinal de RMN é adquirido será feita uma passagem rápida sobre os conceitos principais dos experimentos e das chamadas *seqüências de pulso* utilizadas nas medidas dos tempos de relaxação T_1 e T_2 .

2.3 O sinal de RMN

Em RMN, o material que deseja-se caracterizar é inserido em uma sonda, que é composta essencialmente de uma bobina e capacitores variáveis. O campo perturbativo $\vec{B}_1$ é gerado enviando um pulso de corrente pela bobina.

Quando uma corrente elétrica alternada percorre a bobina, é gerado um campo alternado na direção do eixo da bobina, por exemplo, na direção $\hat{x}$, da forma:

$$B(t) = B_x \cos(\omega t) \quad (2.27)$$

Ou seja, forma-se um campo *linearmente polarizado*, que oscila no eixo de aplicação.

O efeito desejado é que o campo magnético perturbativo gire juntamente com o movimento da magnetização, e é exatamente este efeito observado na bobina. O campo linearmente polarizado pode ser dividido em duas componentes *circularmente polarizadas*, uma girando no sentido horário com frequência ω positiva, e outra no sentido anti-horário com frequência ω negativa, como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Composição do campo linearmente polarizado $\vec{B}$ em dois campos circularmente polarizados $\vec{B}_{AH}$ e $\vec{B}_H$.
O primeiro rotaciona no sentido anti-horário e o segundo no sentido horário.

Assim uma das componentes circularmente polarizadas do campo linearmente polarizado acompanha o movimento de precessão dos núcleos da amostra se a frequência associada a este campo for a mesma frequência de precessão. Desta forma, consegue-se o efeito desejado, retirar a magnetização do estado de equilíbrio em que ela se encontrava. Já quando o campo é desligado, como foi mostrado na seção anterior, a magnetização tende a voltar ao estado de equilíbrio antigo.

No eletromagnetismo clássico, sabe-se que quando uma bobina entra em contato com um campo magnético dependente do tempo uma corrente é induzida na mesma, sendo este efeito chamado de *indução de Faraday*. Este mesmo efeito ocorre devido à evolução temporal da magnetização total da amostra, induzindo uma corrente alternada na bobina de recepção de sinal, que em geral é a mesma bobina que realiza a excitação.

O sinal gerado pelo movimento de precessão da magnetização é chamado de *free induction decay* ou simplesmente FID. Uma medida típica da aplicação de um FID esta na Figura 7 (b). Como o próprio nome diz, o sinal decai com o tempo, sendo que este tempo está relacionado com o tempo de decaimento T_2 da relaxação transversal (na realidade, devido à imperfeições do campo magnético externo aplicado, este tempo de decaimento está relacionado com T_2^* , que será explicado mais adiante). A oscilação do FID mostrado na Figura 7 (b) tende a ocorrer quando a frequência aplicada está levemente fora de ressonância^{11,14}.

Figura 7 - Exemplo da divisão do campo linearmente polarizado em duas componentes no plano em que a bobina é colocada (a), e o sinal de RMN gerado (b).

Na Figura 7 (a) está demonstrado como o campo linearmente polarizado gera as duas componentes no plano xy . Os spins, que precessionam entorno do eixo z , serão acompanhados pela componente horária do campo induzido na bobina. No referencial giratório isso ocasiona uma rotação magnetização resultante por um ângulo chamado de ângulo de *flip*, ou de giro.

Para analisar melhor a captação do FID, considera-se o caso em que o pulso aplicado é tal que a magnetização se encontra no plano xy . As componentes da magnetização podem ser escritas em termos da magnetização inicial M_0 :

$$M_x = M_0 \cos(\omega_0 t) \exp\{-t/T_2\} \quad (2.28)$$

$$M_y = M_0 \sin(\omega_0 t) \exp\{-t/T_2\} \quad (2.29)$$

Quando um experimento de RMN pulsada é analisado, o resultado obtido que está no domínio do tempo, é transformado para o domínio das frequências, utilizando o método matemático Transformada de Fourier. O sinal de RMN no domínio das frequências é chamado de espectro de RMN, e é através desse espectro que são identificados as diferentes contribuições de diferentes regiões moleculares na amostra. Como consequência da maneira que a transformada de Fourier funciona, o sinal adquirido $S_x(t)$ e $S_y(t)$ proporcionais as magnetizações transversais, são referidas como a *parte real* e *parte imaginária* de um valor complexo $S(t)$:

$$S(t) = S_x(t) + iS_y(t) \quad (2.30)$$

Para entender melhor como a transformada de Fourier é aplicada em RMN, serão discutidas brevemente algumas definições básicas e propriedades desta ferramenta matemática^{11,1618}.

Para funções complexas contínuas e suficientemente estáveis, a transformada de Fourier é dada por:

$$f(t) \xrightarrow{FT} F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.31)$$

E sua inversa dada por:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.32)$$

onde ω é a frequência.

No caso de RMN, a função complexa $f(t)$ é da forma da equação (2.30), mas no caso real, esta função não é uma função contínua, mas sim um conjunto discreto de pontos amostrado por um intervalo especificado pela instrumentação. Para lidar com este tipo de dados, existe a definição da transformada de Fourier discreta, a DFT (do inglês *discrete fourier transform*).

A transformada de Fourier funciona como um método de decodificação. Quando um fenômeno físico é medido que está relacionado com ondas eletromagnéticas ou som, cada amplitude do espectro é associada a uma função senoidal, ou seja, a vibração em si. O sinal total

medido é a soma das várias contribuições de vibrações diferentes, gerando uma função variante no tempo. A soma dessas diversas componentes senoidais pode ser relacionada à série de Fourier. A *transformada de Fourier (FT)* faz o caminho contrário, separando as contribuições de cada vibração, as dividindo em suas frequências características.

Esta característica de separar as várias contribuições de modos vibracionais diferentes fez com que a *FT* se transformasse em uma ferramenta muito utilizada, não só em espectroscopia, como também em outras áreas, como o processamento de imagens.

Esta transformada tem muitas propriedades importantes, para espectroscopia por RMN, algumas propriedades se destacam: a *linearidade*, o *Teorema do Deslocamento*, a *relação de inversão de larguras* e a *simetria*.

A linearidade implica que dadas duas ou mais funções dependentes do tempo, a soma das contribuições de cada função resultará na soma das suas respectivas transformadas, da forma:

$$f(t) + g(t) \xrightarrow{FT} F(\omega) + G(\omega) \quad (2.33)$$

O *Teorema do Deslocamento* diz que um deslocamento de t_0 na função dependente do tempo, resulta em uma modulação no espectro de frequência, de $e^{-i\omega t_0}$:

$$f(t - t_0) \xrightarrow{FT} e^{-i\omega t_0} F(\omega) \quad (2.34)$$

Isso significa que um deslocamento no sinal de RMN provoca um erro de fase no espectro. Este tipo de deslocamento é bastante comum. Ele acontece porque não é possível sincronizar perfeitamente o início do FID com o início da aquisição.

Outra informação importante vem da propriedade da *inversão de larguras*. Ela diz que a largura da linha no espectro será inversamente proporcional ao tempo de decaimento da função dependente no tempo. Em geral, a seguinte relação é válida:

$$\Delta\omega \cong \frac{2\pi}{\Delta t} \quad (2.35)$$

Esta propriedade demonstra o que foi discutido anteriormente sobre a banda de excitação de um pulso de RMN. O perfil de frequências excitadas por um pulso longo é pequeno, quanto que o perfil de excitação de pulsos curtos é grande.

Figura 8 - Dependência dos perfis de excitação com o tempo de aplicação do pulso.

Outra propriedade importante é a simetria. É possível demonstrar que o espectro de uma função puramente real é simétrico, e o espectro de uma função puramente imaginária é anti-simétrico. Ou seja, a porção *real* da FT é simétrica e a parte *imaginária* é anti-simétrica. Este é um dos motivos pelos quais o sinal é decomposto em parte real e imaginária na aquisição, isto ficará mais claro no capítulo 4 quando for discutido a Aquisição em Fase e Quadratura.

Como o sinal da transformada é complexo, é possível estudar o espectro através de sua porção real, imaginária ou o módulo.

Em geral, o sinal real gerado pela transformada de Fourier é da forma¹⁰:

$$A(\omega) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.36)$$

Onde λ é uma constante chamada de taxa de decaimento de coerência, e é igual ao inverso do tempo de relaxação transversal:

$$\lambda = \frac{1}{T_2} \quad (2.37)$$

Este sinal é chamado de *Lorentziana de Absorção*. A *parte real* da transformada de um sinal de RMN é chamada de *linha de absorção*, pois ela descreve como a absorção de energia varia junto à ressonância.

O sinal imaginário é dado da forma:

$$D(\omega) = \frac{(\omega - \omega_0)}{\lambda^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.38)$$

Esta curva é chamada de *Lorentziana de dispersão* e o sinal de RMN imaginário relacionado é chamado de *linha de dispersão*.

Figura 9 - Forma Lorentziana das linhas de absorção e dispersão. A largura a meia altura da linha de absorção é dada por $\Delta\omega = (\pi T_2)^{-1}$.

A linha de absorção será máxima quando for aplicado um pulso de largura suficiente para que a magnetização seja completamente girada para o eixo transversal. Esse tipo de pulso é chamado de pulso de 90° ou $\pi/2$, devido ao ângulo em que a magnetização é rotacionada com relação ao eixo z . Não é simples descobrir o ponto de absorção máxima, mas é mais simples obter

o pulso com o qual a absorção é nula, chamado de pulso de 180° ou π . Neste caso a magnetização é completamente invertida em seu eixo e não pode ser observada pela instrumentação.

Assim, ao variar a largura de pulso até o ponto no qual a linha espectral é nula, é possível identificar o pulso de π , e conseqüentemente, o pulso de $\pi/2$. Este tipo de procedimento é chamado de *calibração de pulso*.

Figura 10 - Procedimento de calibração de pulso de 180° .

Ao calibrar o pulso, é possível obter o ponto de absorção máxima, mas um problema ainda existe. Apesar do decaimento do FID estar relacionado com a relaxação transversal, imperfeições na homogeneidade do campo externo aplicado fazem com que o tempo de relaxação transversal dependa de uma componente adicional que está relacionada à esta inomogeneidade, como mostra a equação (2.39).

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \quad (2.39)$$

Isso significa que a magnetização transversal produzida imediatamente após um pulso de RF será constituída por várias magnetizações, $\vec{m}_i$, que irão precessionar com diferentes frequências de Larmor no plano transversal devido a inomogeneidade de campo. A consequência é o alargamento da linha espectral na transformada de Fourier do sinal, como mostra a Figura 11.

Figura 11 - Efeito da inhomogeneidade do campo no tempo de relaxação transversal T_2 . Em (a) está o FID observado e em (b) a transformada de Fourier indicando o alargamento da linha no espectro de frequências excitado.

Como na prática não é possível garantir uma perfeita homogeneidade do campo magnético externo, o FID torna-se uma forma ineficiente para medir o tempo de relaxação transversal. Para isso, as medidas dos tempos de relaxação utilizam técnicas desenvolvidas onde se aplica, ao invés de um único pulso, uma sequência de pulsos.

2.4 Medidas dos Tempos de Relaxação

2.4.1 Tempo de relaxação transversal T_2

O tempo de relaxação transversal, como dito anteriormente, está relacionado com a evolução temporal da perda de coerência da magnetização no plano transversal. Como o tempo de relaxação transversal esta sujeito ao efeito de inomogeneidade do campo externo aplicado, existe uma dificuldade intrínseca para determiná-lo com precisão.

Através do sinal de FID, obtido ao aplicar à amostra um pulso que tem duração exata do *ângulo de flip*, ou seja o ângulo que a magnetização faz com o eixo z , seja 90° ou $\pi/2$, a evolução temporal da magnetização transversal é descrita a partir da equação de Bloch (2.26):

$$M_y(\tau) = M_{xy} e^{-\frac{\tau}{T_2^*}} \quad (2.40)$$

A equação (2.40) mostra que o decaimento esta relacionado ao T_2^* . Isso faz com que o experimento de aquisição de FID não seja suficiente para obter o tempo de relaxação sem a influência da inomogeneidade, a não ser para núcleos cujo T_2 é muito menor que $2/\Delta\gamma B_0$.

Quando o campo externo aplicado apresenta inomogeneidade, o vetor magnetização total pode ser considerado como a soma dos vetores de magnetização resultante dos vetores de magnetização contidos em volumes infinitesimais da amostra, chamados *isocromatas de spin*, já que as regiões são consideradas pequenas o suficiente para que o campo externo seja homogeneo localmente. Cada isocromata por sua vez, sentirá um campo ligeiramente diferente do campo das outras isocromatas, fazendo que sua frequência de precessão difira ligeiramente da frequência de Larmor. Isso resulta no aumento da taxa de perda da coerência de fase entre as *isocromatas de spin*.

Em 1950, E. Hahn¹⁹, mostrou que é possível recuperar a coerência de fase dos spins no plano transversal, através da aplicação de dois pulsos, como mostra a figura 12. O primeiro coloca a magnetização no plano transversal (pulso de $\pi/2$), já o segundo, um pulso de π , inverte a direção da velocidade angular dos spins, provocando a refocalização dos mesmos. O sinal gerado

por essa refocalização é chamado de *eco*, portanto, este experimento ficou conhecido como *Eco de Hahn* ou *Spin Eco*.

Figura 12 - Experimento de Spin-Eco de Hahn.

Este experimento mostrou que conforme o tempo τ entre o pulso inicial de $\pi/2$ e o pulso de π é variado, a magnitude do eco gerado tende a diminuir, assim o tempo de relaxação T_2 poderia ser determinado fazendo um estudo da magnitude da magnetização em função do tempo τ .

No entanto, essa técnica ainda é limitada pelo efeito da difusão molecular. Se, durante o tempo 2τ ocorrer difusão molecular na amostra, a refocalização torna-se imprecisa. Os físicos Carr e Purcell, propuseram melhoras à este experimento e mais tarde, com as contribuições de Meiboom e Gill, que adicionou a defasagem dos pulsos de π em 90° com relação ao pulso de $\pi/2$ para corrigir erros ocasionados devido à defeitos no pulso de π , a sequência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill foi idealizada, referida como CPMG²⁰, figura 13.

Figura 13 - Sequência CPMG.

Esta sequência nada mais é do que um pulso inicial de 90° ou $\pi/2$, que retira os spins da precessão no eixo de B_0 (eixo z) para o plano transversal xy . Mas como, devido a inhomogeneidade do campo B_0 , as velocidades de rotação dos spins em torno de z são diferentes, faz-se necessário a aplicação de um novo pulso, de 180° ou π , após um tempo τ , que faz a refocalização dos spins. Esta refocalização produz um sinal chamado de *eco* em 2τ . Ao aplicar novamente um pulso de π em 3τ , um novo eco surge em 4τ , com intensidade menor que o primeiro, e assim sucessivamente. O que é feito na CPMG é aplicar um trem de pulso de π , e captar a intensidade do eco gerado para cada pulso. O tempo que leva para que a intensidade do eco seja igual a zero, é o tempo de relaxação T_2 .

Ao usar um trem de pulsos de 180° , se o tempo τ entre os pulsos for curto o suficiente, esta sequência diminui drasticamente o efeito de difusão molecular, sendo possível medir de forma confiável o tempo de relaxação T_2 . Além disso, para corrigir erros devido à imperfeição no pulso π , é adicionada uma fase entre o pulso π e $\pi/2$ de 90° .

2.4.2 Tempo de relaxação longitudinal T_1

Como foi dito anteriormente, o tempo de relaxação longitudinal está relacionado com o tempo para que a magnetização entre no estado de equilíbrio térmico, dividindo as populações

nos dois níveis energéticos. Ela ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos pela sua vizinhança, denominada rede e, diferente do tempo de relaxação T_2 , não é influenciado pela difusão devido à inhomogeneidade de campo.

É a interação com os campos magnéticos transversais locais produzidos pela rede que produz as transições dos níveis atômicos. A flutuação do campo magnético local da rede depende do estado físico da amostra e para que a probabilidade de transição seja máxima é necessário que a frequência do campo local seja próxima à frequência de Larmor. Através da equação de Bloch (2.26) a evolução da magnetização até atingir seu equilíbrio também é dada por um decaimento exponencial:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (2.41)$$

Devido à configuração da sonda, a medida do tempo de relaxação T_1 é feita de forma indireta, já que a detecção é feita do eixo transversal. O que é feito é zerar ou inverter totalmente a magnetização, esperar o sistema evoluir por um tempo τ , onde $\tau < 5 \times T_1$, e colocar a magnetização novamente no plano xy através de um pulso de $\pi/2$ para que o sinal possa ser captado.

Um experimento para realizar este procedimento é chamado de *Inversão-Recuperação*.

Figura 14 - Exemplo do resultado esperado em uma sequência Inversão-Recuperação.

Neste experimento, um pulso de π é aplicado ao sistema em equilíbrio, invertendo a direção do vetor magnetização no eixo z . Após um tempo τ , o pulso de $\pi/2$ é aplicado, e o sinal adquirido.

O procedimento é repetido após um tempo de espera para que a magnetização volte ao equilíbrio. Realizando este procedimento para diversos valores de τ , é possível obter a curva da progressão da magnitude da magnetização com relação ao tempo.

3 Aplicações

3.1 Meios Porosos

Como explicado anteriormente, a principal aplicação do espectrômetro desenvolvido é a caracterização de meios porosos. A caracterização de um meio poroso inclui a caracterização da mobilidade do fluido inserido nos poros, a molhabilidade do material entre outros fatores.

No caso de RMN, é possível obter uma distribuição de tamanhos de poros em uma amostra. Por esse motivo, esta técnica de RMN é muito utilizada na indústria petrolífera. Como o petróleo fica concentrado nos poros de rochas, o tamanho destes poros dita a quantidade de óleo contido nessas rochas e a possibilidade de extraí-lo.

Além disso, outros meios porosos são caracterizados por RMN por esta técnica permitir um estudo da amostra sem destruí-la. Por esse motivo, esta técnica está sendo empregada no estudo do possível diagnóstico de doenças relacionadas à porosidade de ossos.

Este estudo se baseia nas medidas dos tempos de relaxação longitudinal e transversal dos fluidos contidos dentro do poro. Para isso, é necessário primeiro entender como a relaxação funciona para líquidos.

3.1.1 Relaxação em Líquidos

Para que o processo de relaxação ocorra, é necessária a existência da interação dos spins com campos magnéticos locais. Em líquidos no equilíbrio térmico, a dependência temporal dessas interações é devido ao movimento Browniano de rotação das moléculas.

Tomando a água como exemplo, uma das interações possíveis é a interação dipolar entre o momento magnético de um núcleo de hidrogênio com o campo magnético dipolar formado pelo segundo núcleo dentro da molécula. Através da teoria do movimento browniano rotacional de Debye¹⁰, é possível definir o *tempo de correlação* que indica a taxa de rotação dessas moléculas. Como a rotação da molécula altera o campo magnético dipolar, este tempo de correlação está relacionado com a variação no tempo do campo local responsável pela relaxação.

Neste modelo¹⁰, a molécula é tratada como uma esfera de raio a imersa em um meio viscoso. O movimento de rotação é modelado considerando um dos núcleos fixos no centro da esfera e o segundo movimentando-se aleatoriamente na superfície da mesma, sendo que a probabilidade ρ do movimento ocorrer em uma determinada direção é governada pela equação de difusão:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \Delta^2 \rho \quad (3.1)$$

onde D é a constante de difusão rotacional.

É possível demonstrar que o hamiltoniano devido à interação entre o momento magnético do núcleo no centro da esfera e o campo gerado pelo segundo núcleo tem sua média estatística dada por:

$$H_{dipolo-dipolo}(t) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \right) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \right] \quad (3.2)$$

$$\bar{H}_{dipolo-dipolo}(t) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \right) e^{-6Dt} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \right) e^{-t/\tau_c} \quad (3.3)$$

Onde D é a constante de difusão, e $\tau_c = (6D)^{-1}$ é o tempo de correlação. Através da equação de difusão de Einstein, D é dado por¹⁰:

$$D = \frac{\kappa T}{8\pi\eta a^3} \quad (3.4)$$

Onde a é o raio da molécula, κ é a constante de Boltzmann e η a viscosidade do líquido em que a molécula se move. Substituindo na definição do tempo de correlação, τ_c fica da forma:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3\kappa T} \quad (3.5)$$

O modelo *BPP* (*Bloembergen- Pound- Purcell*)^{10,2123} utiliza este tempo de correlação para descrever os tempos de relaxação. Este modelo usa o caso simples de um sistema de dois níveis, no caso, os prótons da molécula de água, perturbados por um campo magnético local isotrópico e aleatoriamente dependente do tempo. O hamiltoniano devido apenas à interação Zeeman é da forma:

$$H = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (3.6)$$

Com a influência do campo local, tem-se um potencial perturbativo dependente do tempo adicionado ao hamiltoniano:

$$H = -\gamma\hbar B_0 I_z + V(t) \quad (3.7)$$

As componentes diagonais da matriz do potencial perturbativo causam flutuações nos níveis energéticos, já os elementos fora da diagonal representam transição dos estados. Utilizando a teoria das perturbações dependentes do tempo e as equações de Bloch, os tempos de relaxação são definidos através dos elementos de matriz da perturbação e, no caso que o potencial deriva do movimento Browniano, do tempo de correlação τ_c :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2}{h^2} |\overline{V}_{ab}|^2 \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{2\pi^2}{h^2} |\overline{V}_{aa} - \overline{V}_{bb}|^2 2\tau_c \quad (3.9)$$

Sendo $(T_2)^{-1}$ definido da forma:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_1} \quad (3.10)$$

Onde V_{aa} e V_{bb} são os elementos da diagonal da matriz, e V_{ab} são os elementos fora da diagonal, sendo que nas equações são levadas em conta a média temporal destes elementos.

Como dito anteriormente, esta perturbação pode ser descrita em termos da interação de um campo magnético local $h(t)$ com o dipolo magnético do núcleo:

$$V(t) = -\gamma \hbar (\vec{I} \cdot \vec{h}(t)) = -\gamma \hbar \sum_{q=x,y,z} (I_q \cdot h_q(t)) \quad (3.11)$$

Os termos do potencial perturbativo das equações (3.8) e (3.9), ficam da forma:

$$(V_{aa} - V_{bb}) - \gamma \hbar (h_z(t)) \quad (3.12)$$

$$(V_{ab}) = -\gamma \hbar \left(\frac{h_x(t) + ih_y(t)}{2\pi} \right) \quad (3.13)$$

Como o movimento Browniano é isotrópico, chegam-se nas relações para os tempos de relaxação¹⁰:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{3} \gamma^2 \hbar^2 \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \gamma^2 \hbar^2 \left[\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.15)$$

Estas equações descrevem uma relação entre os tempos de relaxação e a viscosidade dos líquidos. Para líquidos com viscosidade maior, o tempo de correlação τ_c será longo, isso implica que os tempo de relaxação serão mais curtos. Já se τ_c for suficientemente curto, tal que $\omega_0 \tau_c \ll 1$, em líquidos com baixa viscosidade, chega-se à relação que $T_1 = T_2$.

3.1.2 Relaxação em meios Porosos

A relaxação do líquido contido dentro de um poro sofre interferência da superfície envoltória do poro. Em meios porosos o fluido interage com as paredes do poro formando duas fases dentro deste fluido, que divide o fluído no centro do poro e o fluido em contato com a sua superfície envoltória. Então, além do acoplamento dipolar descrito no modelo BPP como mecanismo de relaxação, existe um aumento da taxa de relaxação devido ao contato com a superfície sólida. A região sólida provoca uma redução na dinâmica dos movimentos moleculares^{24,25}, provinda de interações químicas e físicas entre líquido e sólido. Além disso, íons ferro e paramagnéticos causam uma forte relaxação do líquido em contato com a superfície, sendo estes os principais responsáveis pela relaxação em meios porosos^{26,28}.

Como os *spins* que tem contato com a superfície relaxam mais rapidamente, a difusão dos mesmos realiza um papel importante na investigação do fenômeno de relaxação neste meio.

Brownstein e Tarr em 1976 estenderam o trabalho de Zimmerman e Brittin na investigação do fenômeno de difusão rápida e lenta de água em meios biológicos^{25,29}. Em meios biológicos, a fenômeno de relaxação dos spins no caso de difusão rápida é dividido em duas fases: a fase em que a água está estruturada (bound water) e a fase de água livre. A teoria resultante é chamada troca rápida entre duas fases, do inglês “two fraction fast exchange”. Muito similarmente, este mesmo resultado é observado em meios porosos, e através deste modelo dois comportamentos das moléculas contidas no líquido em um meio poroso são aceitos: o de difusão rápida e o de difusão lenta, mais conhecidos do inglês como *fast exchange* e *slow exchange*.

No caso da difusão lenta, Zimemerman-Brittin propuseram que o processo de difusão é muito mais lento que o processo de relaxação do sistema. Pela difusão ser lenta, criam-se diversas fases, de regiões com o fluido com maior mobilidade (centro do poro), até regiões bem estruturadas próximas à superfície. Isso faz com que a geometria do poro influa na relaxação, o que implica que o decaimento da magnetização em um único poro seja dado pela soma do

decaimento exponencial de cada fase, multiplicado pela probabilidade de o spin se encontrar nessa fase:

$$M(t) \sim \sum_{i=0}^N P_i e^{-t/T_i} \quad (3.16)$$

Já no caso oposto, o de difusão rápida, os processos de difusão entre as fases são muito mais rápidos que os mecanismos de relaxação. A magnetização de um único poro pode ser descrita por um decaimento monoexponencial, com um único tempo de relaxação, sendo este tempo uma média dos tempos de relaxação nas diversas fases do sistema:

$$M(t) \sim e^{-t/T_{medio}} \quad (3.17)$$

$$\frac{1}{T_{medio}} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{T_i} \quad (3.18)$$

Onde T_{medio} é o tempo de relaxação médio das N fases, T_i é o tempo de relaxação de cada fase e P_i é a probabilidade de o spin ser encontrado na fase i. Tem-se que $\sum_{i=1}^N P_i = 1$.

As relaxações transversal e longitudinal dependerão principalmente de duas fases. A fase interna ao poro, chamado de *bulk*, e a fase mais rígida em torno da superfície do mesmo. Como os processos acontecem em paralelo, o tempo de relaxação médio é dado por:

$$\frac{1}{T_{medio}} = \frac{1}{T_{superfície}} + \frac{1}{T_{bulk}} \quad (3.19)$$

Como a relaxação transversal depende da heterogeneidade de campo, ela difere da relaxação longitudinal. O efeito de difusão dos spins no gradiente de campo faz com que seja adicionado o termo dependente da difusão^{1,30}:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{difusão} = \frac{D(\gamma G t_E)^2}{12} \quad (3.20)$$

Onde G é o gradiente de campo constante devido à heterogeneidade, D é o coeficiente de difusão da molécula onde o spin se encontra e t_E é o tempo entre ecos no experimento.

Assim, os tempos de relaxação transversal e longitudinal serão descritos da forma:

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{bulk} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{superfície} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{difusão} \quad (3.21)$$

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{bulk} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{superfície} \quad (3.22)$$

Quando o poro se encontra no regime de difusão rápida, Brownstein e Tarr mostram que a probabilidade de encontrar um spin próximo à superfície é proporcional à razão da área superficial sobre seu volume. Como, em geral, a contribuição do processo de relaxação superficial é maior no resultado final que o processo *bulk*, pode-se concluir através desse modelo que o tempo de relaxação está fortemente relacionado com o tamanho do poro e a taxa ρ de relaxação na interface sólido/fluido.

$$\frac{1}{T_2} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2}\right)_{superfície} = \rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)_{poro} \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_1}\right)_{superfície} = \rho_1 \left(\frac{S}{V}\right)_{poro} \quad (3.24)$$

Os estudos iniciais de porosimetria de rochas eram feitos principalmente através da relaxação longitudinal¹, devido ao efeito de difusão dos campos internos descritos pela equação (3.20). A adição do termo de difusão provoca um aumento da taxa de relaxação transversal efetiva medida, o que pode provocar uma estimativa baixa dos tamanhos dos poros ou até mesmo fazer que decaimentos devido a poros pequenos sejam tão rápidos que não é possível captá-los.

No entanto, com o desenvolvimento da técnica, percebeu-se que somente a medida de T_2 via CPMG podia ser rápida suficiente para ser usada comercialmente. Para driblar o efeito da difusão, percebeu-se que utilizando o t_E suficientemente curto e campos externos baixos, os efeitos dos gradientes internos podiam ser mínimos^{1,27,31}. Desta forma, muitos dos estudos de porosimetria se concentram no estudo do tempo de relaxação T_2 .

Para uma amostra real no regime de difusão rápida, um único poro contribui com um decaimento monoexponencial. Desta forma é de se esperar que a magnetização total medida seja a soma da magnetização de cada poro individualmente ((3.25) e (3.26)).

$$M(t) = M_0(T_{2a})e^{-t/T_{2a}} + M_0(T_{2b})e^{-t/T_{2b}} + M_0(T_{2c})e^{-t/T_{2c}} \dots \quad (3.25)$$

$$M(t) = \int_0^{\infty} M_0(T_2)e^{-t/T_2} dT_2 \quad (3.26)$$

Devido às relações (3.23) e (3.24), os poros pequenos em um material poroso contribuirão para tempos de relaxação curtos, e poros grandes contribuirão para tempos de relaxação longos, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Demonstração da proporcionalidade entre os tempos de relaxação e os tamanhos dos poros.

Em experimento real, quando no regime de difusão rápida, a curva observada da evolução temporal da magnetização transversal não será exponencial, mas sim a soma de vários decaimentos exponenciais, cada decaimento relacionado a um único poro da amostra. Desta

forma, para analisar a porosidade de uma amostra através da medida dos tempos de relaxação é necessário fazer um ajuste exponencial à curva final obtida no experimento, assim é possível identificar a composição de decaimentos exponenciais à curva e consequentemente obter uma distribuição de tempos de relaxação.

Este ajuste pode ser realizado através da escolha manual da curva de ajuste, através de programas de análise de gráficos. O problema dessa abordagem é que no caso de uma amostra porosa real, a curva experimental será composta por uma quantidade grande de exponenciais, o que leva a um tratamento impossível de ser realizado manualmente. Por esse motivo, desenvolveu-se uma ferramenta matemática que realiza este ajuste de forma automática.

Essa ferramenta é chamada de *Transformada Inversa de Laplace* pela característica similar da composição dos decaimentos à fórmula matemática desenvolvida por Pierre-Simon Laplace.

A transformada de Laplace de uma função $f(t)$ é definida como:

$$f(t) \rightarrow L\{F(s)\}(t) = \int_0^{\infty} F(s)e^{-st} ds \quad (3.27)$$

Comparando esta equação, com a equação (3.26) pode-se notar que são muito similares, onde $F(s)$ é uma função dependente de T_1 ou T_2 .

A solução desta equação não é trivial, como em RMN os dados são discretos, foi desenvolvido um método numérico que realiza esse processo e um programa que realiza esta inversão foi desenvolvido em nosso laboratório pelo doutor Marcel Nogueira D'Eurydice³², o que permitiu a análise dos experimentos realizados nesse trabalho e muitos outros que são continuamente desenvolvidos no laboratório LEAR.

O problema de realizar esta inversão não tem solução exata, dando origem à possibilidade de infinitas soluções. Para chegar à resposta desejada, é necessário à imposição de vínculos que limitam as soluções para aquelas que condizem com os parâmetros físicos.

Entre esses vínculos, é incluído um parâmetro de regularização α com o intuito de evitar detalhes excessivos provenientes de ruído.

A determinação deste parâmetro é realizada pelo usuário do programa. Previamente o usuário informa um intervalo discreto valores de α e para cada α o programa calcula o ajuste correspondente e apresenta uma nova curva com a distribuição dos tempos de relaxação.

Para escolher entre os resultados, o usuário tem acesso à uma curva de variação do erro quadrático médio com relação aos α 's. A determinação é feita escolhendo-se o maior erro entre os melhores resultados, conhecido como princípio da parcimônia^{33,34}. Os resultados com erros muito pequenos não são confiáveis, pois a técnica não permite resolução para curvas tão precisas.

Figura 16 - Exemplo do funcionamento da Transformada Inversa de Laplace.

O resultado final é uma distribuição como mostra a Figura 16. As curvas de distribuição permitem analisar qual é a gama de tamanho de poros da amostra.

3.2 RMN em Campo Zero e Ressonância Quadrupolar Nuclear.

Em ressonância magnética, o campo magnético externo tem um papel importante. Normalmente os cientistas desejam que este campo seja o maior possível, já que a sensibilidade do experimento depende da magnitude da magnetização e da sua velocidade de precessão.

Contudo, existem vantagens em se trabalhar em campos mais baixos, como na área de porosimetria, discutido na seção anterior. Mas existem materiais que apresentam campo magnético intrínseco que pode ser usado nos experimentos de RMN, esta característica faz desnecessária a aplicação de campo magnético externo. Sob estas condições, esta técnica de RMN é chamada de ressonância magnética nuclear em campo zero (RMN_z) (também chamada de RMN_z)³⁵³⁷.

Esse tipo de espectroscopia pode ser aplicada para materiais nos quais os núcleos apresentam multipolos nucleares magnéticos ou elétricos. Estes multipolos dão origem à interações hiperfinas que podem fornecer informações importantes sobre as estruturas dos materiais. A RMNz aplicada a materiais com ordenamento magnético é uma técnica espectroscópica que pode ser utilizada no processo de caracterização das propriedades elétricas e magnéticas desses materiais³⁸.

A ausência do campo magnético externo faz com que o equipamento para realizar este tipo de experimento tenha menor custo. De fato, o equipamento proposto neste trabalho também pôde ser usado para experimentos de RMN_z, sendo necessário apenas a placa Radio Processor juntamente com o programa desenvolvido e as sondas que já haviam sido desenvolvidas para trabalhos anteriores.

Em geral, o espectro da amostra em RMNz apresentam uma banda larga devido à distribuição de campos magnéticos. Por isso, para adquirir o espectro completo da amostra é necessário realizar um experimento de *varredura em frequência*, no qual o experimento é realizado variando as frequências do pulso aplicado dentro de um intervalo pré-estabelecido. O espectro pode ser reconstruído a partir destes dados de duas formas³⁶:

- Através da soma dos espectros de cada sinal obtido, incrementando as frequências em passos específicos, dando origem a um gráfico desses somatórios versus a frequência.
- Através do próprio sinal adquirido, integrando as partes real e imaginária, dando origem a um gráfico da intensidade do sinal observado versus a frequência de excitação.

Outra fonte de informações sobre a estrutura hiperfina de materiais é o estudo do acoplamento do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico local^{39,41}, que é conhecido simplesmente como interação quadrupolar.

A ressonância quadrupolar nuclear (RQN) é uma técnica de espectroscopia de radiofrequência correlata à RMN, que pode ser usada para detectar sinais em sólidos que contém núcleos com spin nucleares maiores que $1/2$. Ao contrário da RMN, a RQN, a princípio, não necessita da aplicação de campos magnéticos. Sendo necessário apenas em casos onde é necessário desdobrar os níveis de energia do núcleo, com a aplicação de campos da ordem de Gauss.

Através da Ressonância Magnética pulsada é possível observar as transições entre subníveis do estado de menor energia do núcleo, sendo que a diferença entre RMN e a Ressonância Magnética Nuclear (RQN) é que a separação dos níveis energéticos no primeiro caso é devido à um campo magnético externo, já em RQN a separação é devido o acoplamento dos gradientes de campo elétrico dentro do material com os momentos de quadrupolo elétrico nucleares. A RQN pode ser utilizada em sua forma pura, sem a aplicação de campos magnéticos, ou pode ser empregada com a aplicação de campos de baixa intensidade, de tal forma que a interação Zeeman contribua apenas com uma perturbação. Caso a interação Zeeman seja preponderante, denomina-se a técnica RMN de núcleos quadrupolares, caso a interação quadrupolar dominar, denomina-se a técnica RQN, ou ainda RQN puro.

Núcleos com spins nucleares maiores que $1/2$ possuem uma distribuição de carga não esférica que leva ao aparecimento de um momento quadrupolar nuclear. Caso estes núcleos atômicos estejam sujeitos à presença de gradientes de campo elétrico, surgirá a interação quadrupolar, que induz o aparecimento de níveis de energia, cujas separações são da ordem de grandeza daquelas encontradas para os níveis de energia Zeeman, podendo também ser excitados com pulsos de RF.

Um grande número de isótopos apresenta distribuições de carga não esférica ou elipsoidal, como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Elementos que apresentam spin $I \geq 1$

Spin	Núclídeos
$I = 3/2$	${}^7\text{Li}$, ${}^9\text{Be}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{65}\text{Cu}$, ${}^{69}\text{Ga}$, ${}^{71}\text{Ga}$, ${}^{75}\text{As}$, ${}^{79}\text{Br}$, ${}^{81}\text{Br}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{135}\text{Ba}$, ${}^{197}\text{Au}$, ${}^{189}\text{Os}$, ${}^{201}\text{Hg}$
$I = 5/2$	${}^{17}\text{O}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{67}\text{Zn}$, ${}^{85}\text{Rb}$, ${}^{121}\text{Sb}$, ${}^{127}\text{I}$, ${}^{185}\text{Re}$, ${}^{187}\text{Re}$
$I = 7/2$	${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{51}\text{V}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{123}\text{Sb}$, ${}^{133}\text{Cs}$, ${}^{139}\text{La}$, ${}^{175}\text{Lu}$, ${}^{181}\text{Ta}$
$I = 9/2$	${}^{93}\text{Nb}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^{209}\text{Bi}$
$I = 1$	${}^2\text{D}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{14}\text{N}$

O momento quadrupolar permite identificar o quanto a distribuição de carga difere da distribuição esférica. O momento quadrupolar Q é descrito pela equação^{39,42,43}:

$$eQ = \int \rho(3z^2 - r^2)dv \quad (3.28)$$

Onde ρ é a densidade de carga do núcleo, z é a direção do spin nuclear I e dv é um elemento de volume à distância r do centro de gravidade do núcleo.

Como a distribuição de carga dos núcleos não é esférica, a interação do núcleo com as cargas externas ao mesmo faz com que surja um gradiente de campo elétrico agindo no núcleo⁴³. Este gradiente de campo é descrito usando derivadas espaciais do potencial eletrostático V , observadas no núcleo, dadas por:

$$V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right|_0 \quad (3.29)$$

onde $\{r_i\} = \{x, y, z\}$. Como $V_{ij} = V_{ji}$ este gradiente de campo é descrito por um tensor 3x3 simétrico. Desta forma, é possível escolher um sistema de eixos nos quais este tensor pode ser diagonalizado, chamado de sistema de eixos principais^{42,43}. A hamiltoniana total que surge devido à interação do momento quadrupolar e o gradiente de campo, é definida através dos operadores de spin:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 + \eta \cdot \frac{I_+^2 - I_-^2}{2} \right] \quad (3.30)$$

onde η é o parâmetro que define a assimetria do sistema e a constante $e^2 q Q$ é a constante de acoplamento quadrupolar. Estes dois parâmetros contêm informações importantes sobre o ambiente no qual o núcleo se encontra⁴⁰.

No caso dos experimentos de campo zero, uma das possibilidades é considerar a interação quadrupolar como perturbação da interação Zeeman, utilizando um campo magnético fraco agindo sobre a amostra (da ordem de poucos Gauss). Sob estas condições, e considerando que a amostra apresenta simetria cilíndrica ($\eta = 0$) obtém-se a hamiltoniana quadrupolar de primeira ordem dada por:

$$H_Q^{(1)} = \hbar \frac{\omega_Q}{6} [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (3.31)$$

onde:

$$\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar}, \quad (3.32)$$

Pode-se notar que a dependência da hamiltoniana em I_z^2 gera uma degenerescência dos níveis energéticos para spins meio-inteiros (3/2, 5/2, 7/2, 9/2). Por exemplo, para um sistema com spin nuclear $I = 3/2$, as frequências das transições entre os níveis de energia consecutivos são:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \gamma B_0 - \omega_Q \\ \omega_2 &= \gamma B_0 \\ \omega_3 &= \gamma B_0 + \omega_Q \end{aligned} \quad (3.33)$$

Na Figura 17 se mostra o deslocamento na separação dos níveis de energia nucleares, e a forma do espectro resultante, para um sistema quadrupolar de spin $I = 3/2$.

Figura 17 - a) Efeito de um campo magnético constante aplicado em um sistema de núcleos quadrupolar com spin $I = 3/2$, em b) além do efeito do campo magnético, o efeito da interação quadrupolar como perturbação da interação Zeeman, e em c) o espectro do sistema de núcleos, onde se pode observar o desdobramento das linhas espectrais devido ao acoplamento quadrupolar.

Se ao contrário, a interação Zeeman atuar como perturbação, as possíveis energias do sistema serão da forma:

$$E_m = e^2 Q q \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad (3.34)$$

E. para um sistema com spins nuclear $I = 3/2$ as frequências de transição entre os níveis de energia são:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{e^2 q Q}{2} - \frac{3-f}{2} \gamma B_0 \cos(\theta) \\ \omega_2 &= \frac{e^2 q Q}{2} - \frac{3+f}{2} \gamma B_0 \cos(\theta) \\ \omega_3 &= \frac{e^2 q Q}{2} + \frac{3-f}{2} \gamma B_0 \cos(\theta) \\ \omega_4 &= \frac{e^2 q Q}{2} + \frac{3+f}{2} \gamma B_0 \cos(\theta) \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde f é definida por:

$$f = \sqrt{1 + (I - 1/2)^2 \tan^2 \theta} \quad (3.36)$$

e θ é o ângulo entre os vetores de campo magnético e gradiente de campo elétrico.

Na Figura 18 estão demonstradas estas transições entre os níveis de energia nucleares. Pode ser observar das equações (3.35), que o aparecimento ou não das quatro linhas espectrais dependerá do ângulo θ .

Figura 18 - a) Efeito da interação quadrupolar em um sistema de núcleos quadrupolar com spin $I = 3/2$, em b) efeito da interação Zeeman como perturbação da interação quadrupolar, e em c) o espectro de RQN.

Esta característica foi apresentada por *J. Teles et. al. (2011)*⁴⁴ no encontro da Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (AUREMN), onde é proposto o controle da orientação de uma amostra cristalina de KClO_3 na preparação de estados pseudo-puros, para a aplicação em computação quântica¹³ de 2 q-bits.

Além das aplicações em computação quântica, muitas outras aplicações surgiram da técnica de RQN como, por exemplo, o desenvolvimento de termômetros com alta sensibilidade. *Labrier, Infantes e Vanier 1971*⁴⁵, desenvolveram um termômetro de alta sensibilidade através de um equipamento que permite a observação da linha central do ^{35}Cl do sal KClO_3 com alta precisão. A determinação da linha central do espectro com precisão de 1%, possibilita a determinação da temperatura com precisão de $\pm 0,002^\circ\text{C}$. Isso é devido à alta dependência da constante de acoplamento quadrupolar com a temperatura da amostra.

Outros exemplos podem ser encontrados na caracterização de fármacos⁴⁶, detecção de explosivos⁴⁷ além de muitas outras aplicações.

Por esse motivo, foi incluído também neste trabalho a observação do espectro de RQN do núcleo de ^{35}Cl de uma amostra cristalina KClO_3 , o que demonstra mais uma aplicação do equipamento desenvolvido.

4 Instrumentação

Apesar do magneto e a sonda serem cruciais para a realização do experimento de RMN, existem outros equipamentos que são essenciais para que, na prática, seja possível a transmissão e captação do sinal de RF. Para um melhor entendimento dos componentes que tornam possível a espectroscopia por RMN, neste capítulo será feita uma visão geral dos componentes que formam um espectrômetro de RMN.

A Figura 19 mostra todos os componentes mais importantes para a montagem do espectrômetro.

Figura 19 - Sistema de geração de sinal de RMN.

Através do computador, o operador realiza a programação de sua sequência de pulsos no console através de uma *API (Application Programming Interface)* que realiza a interface entre o sistema operacional do computador e o console em si. O console é o equipamento que contém o transmissor (TX) que faz a geração dos pulsos de RF e o receptor (RX) que faz a captação e digitalização dos dados. Um exemplo de console é o próprio RadioProcessor utilizado neste trabalho.

A sequência de pulsos programada é um conjunto de eventos temporais, que podem indicar a transmissão de um pulso, uma espera entre dois pulsos, a ativação da captura de dados entre outros eventos possíveis.

A arquitetura do espectrômetro de RMN pode ser dividida no módulo de geração de pulsos e transmissão que envia os pulsos de RF, o módulo de aquisição que faz a demodulação do sinal de entrada, e o módulo que contém a sonda e o próprio magneto. Nas seções seguintes serão discutidos todos os módulos em detalhes.

4.1 Geração do Sinal de Transmissão

O gerador de sinal de transmissão, em RMN pulsado, é composto pelo sistema de geração de pulsos e um amplificador de alta potência. A Figura 20 mostra um diagrama que simula a ação dos componentes que geram o pulso de RF final que é enviado para o duplexador e, mais adiante, para a sonda que contém a amostra.

Figura 20 - Sistema de geração de pulso de radiofrequência. O sintetizador gera a uma onda de radiofrequência senoidal. O programador de pulso ativa o faseamento da onda e o chaveamento através do qual o pulso é gerado. Finalmente o pulso é amplificado e enviado para a sonda.

O sintetizador é responsável por gerar uma onda senoidal cuja frequência é escolhida pelo operador, podendo variar de Hz até GHz . A escolha da frequência é realizada de forma a ser igual à frequência de Larmor do núcleo que se deseja estudar.

A transformação da onda contínua em um pulso é controlada por um dispositivo eletrônico chamado *programador de pulso*. É a este dispositivo que o operador, através da interface com o computador, passa a configuração de como a sequência de pulsos deverá ser formada.

O *programador de pulso* ativa o sintetizador para que este faça a geração de uma onda contínua com frequência igual à aquela informada pelo operador. A fase inicial do pulso é gerada através de um outro dispositivo temporal, também ativado pelo *programador de pulso*, que realiza a alteração da fase da onda para uma fase previamente estabelecida pelo operador do experimento. Este dispositivo permite que a fase da onda seja mudada rapidamente, possibilitando a criação de pulsos consecutivos com fases distintas. Por fim, a onda contínua é transformada em um pulso através da ação da chave (*switch*) também ativada pelo dispositivo *programador de pulso*.

Apesar dos pulsos de amplitude constante (*hard pulses*) como demonstrados na Figura 20 serem suficientes para a realização de vários experimentos, existem geradores nos quais é possível a criação de pulsos com a amplitude variável do tempo (*shaped pulses*), além de modulação de fase ou frequência. Pulsos com amplitude variável são utilizados fazer excitação seletiva da amostra, ou seja, apenas uma porção do espectro total¹¹.

O pulso gerado neste estágio é em geral da ordem de poucos Volts. No caso do RadioProcessor, seu transmissor gera pulsos com amplitude máxima de 1.13V de pico a pico. No entanto, para retirar a magnetização do equilíbrio térmico, é necessária a ação de um pulso eletromagnético de potência entre 100 e 1000 W¹⁴. Por esse motivo, o pulso deve ser amplificado antes de ser enviado à sonda.

Isso é realizado através um amplificador de potência que pode ser obtido comercialmente. No caso do espectrômetro construído, o amplificador usado foi também montado em laboratório e trata-se de um amplificador de potência de RF classe E chaveado.

Após amplificado, o pulso é enviado para o circuito de excitação e recepção do sinal.

4.2 Circuito de Recepção do Sinal

A Figura 21 mostra o diagrama dos componentes principais do circuito de recepção do sinal antes dele ser enviado ao receptor digital do console de controle.

Figura 21 - Circuito de aquisição do sinal de RMN.

Para diminuir o ruído proveniente do amplificador de potência durante a fase de aquisição, é comum utilizar um par de *diodos cruzados* em série com este amplificador. O diodo é um dispositivo semicondutor não linear que tem como propriedade limitar a tensão no circuito conforme sua voltagem característica (em geral 0.7 Volts). O par de diodos cruzados colocado em série no circuito, como mostra a Figura 21, bloqueia a passagem de ruídos de baixa voltagem provenientes do amplificador de potência quando o experimento está na fase de recepção de sinal.

A Figura 22 mostra a ação de diodos em (a) e em um par de diodos cruzados em (b) quando estão em série e paralelo em um circuito.

Figura 22 - Propriedade de diodos em (a) e de diodos cruzados em (b).

4.2.1 Sonda

A sonda é a porção da aparelhagem de um espectrômetro de RMN mais especializada, variando muito de aplicação para aplicação. Ela é localizada na região de maior homogeneidade do campo magnético externo e é composta por um circuito de RF que excita a amostra com um campo magnético oscilante e capta o sinal emitido pela amostra.

O circuito mais simples de sonda está representado na Figura 23. Os capacitores C_s e C_p são capacitores variáveis e são chamados de capacitores de impedância e de sintonia respectivamente.

Figura 23 - Visualização do circuito mais simples encontrado em sondas de RMN composto por capacitores e um indutor. Existem dois capacitores, um em série e outro em paralelo, dos quais usualmente o capacitor em paralelo é um capacitor variável com o qual é realizada a sintonia do sistema. A amostra fica localizada dentro do indutor L .

Em toda montagem do espectrômetro são utilizados cabos coaxiais que fazem a conexão entre os circuitos de transmissão, recepção e a sonda. A impedância característica dos cabos coaxiais que são usados para experimentos de RMN, denominada Z_0 , é geralmente de 50Ω . Desta forma, o capacitor em série permite ajustar a impedância característica do circuito da sonda para que esta seja igual às impedâncias características dos cabos coaxiais.

Já o capacitor de sintonia é utilizado para otimizar a sensibilidade da absorção de energia pelo indutor L , através de ressonância eletromagnética. De acordo com eletromagnetismo clássico, o circuito constituído de um capacitor em paralelo com um indutor é um circuito ressonante, cuja frequência característica de oscilação é dada por¹⁴:

$$\omega_{osc} = [L(C_p + C_s)]^{1/2} \quad (4.1)$$

Conhecendo-se a indutância L , o fator de qualidade Q da bobina, a impedância de entrada que deseja-se obter (Z_0) e a frequência de ressonância do circuito, ω_{osc} , que deverá ser igual à frequência ressonante dos núcleos (ω_{Larmor}), os valores das capacitâncias dos capacitores em série e paralelo podem ser determinadas pelas respectivas expressões:

$$C_s = [[Q\omega_L L - Z_0]Z_0\omega_{osc}^2]^{1/2} \quad (4.2)$$

$$C_p = \frac{QZ_0\omega_{osc}C_s - 1}{QZ_0\omega_L^3 C_s L} \quad (4.3)$$

Os valores do fator de qualidade Q e L são determinados experimentalmente via um medidor de fator de qualidade. Uma fórmula empírica para a determinação da indutância L (em μH) de bobinas solenoidais, nas quais a separação entre espiras é muito menor que o diâmetro do fio utilizado em sua construção, é dada por:

$$L = \frac{n^2 r^2}{2,54(9r + 10l)} \quad (4.4)$$

onde n é o número de espiras, r é o raio das mesmas e l é o comprimento da bobina, ambos em centímetros.

Apesar das capacitâncias serem determinadas desta forma, é necessário que ao menos um dos capacitores seja variável para que pequenos ajustes à frequência de oscilação do circuito possam ser realizadas, de forma a ser sintonizada com a frequência de Larmor dos spins. Ao se manter a frequência de oscilação do circuito ω_{osc} igual à frequência de Larmor, a característica ressonante neste circuito age como um “acumulador” de energia. O campo eletromagnético oscilante induzido na bobina, seja pelo pulso de RF ou pela precessão dos spins, torna-se muito mais intenso do que aconteceria em um circuito em que as frequências ω_{osc} e ω_{Larmor} não estão bem sintonizadas.

Existem diversos equipamentos que podem auxiliar o operador à fazer a sintonia da sonda com a frequência desejada. Em geral, para que a sonda seja sintonizada, ela é conectada a um sistema que gera e envia à sonda um sinal de frequência variável entre dois extremos conhecidos. Através da resposta da sonda, o operador visualiza a curva de absorção do circuito em função das frequências do sinal gerado pelo aparelho. A sintonia é realizada através do ajuste da capacitância de um ou dos dois capacitores até que frequência de absorção máxima ocorra na frequência de Larmor dos núcleos. A amostra deve estar contida dentro da sonda para que a sintonia seja feita, já que a presença da amostra afeta as propriedades eletrônicas do circuito. Assim, se a amostra é trocada, é necessário que a sintonia seja refeita.

A capacidade de transferir energia está relacionada também ao *fator de qualidade* da sonda. No entanto, existem casos em que é desejável que a sonda tenha um fator de qualidade baixo⁴⁸. Isso se deve ao efeito de *ringdown*.

Após a transmissão, a sonda precisa dissipar a energia que foi armazenada durante o pulso de RF. O tempo para que a sonda dissipe esta energia é denominado tempo de *ringdown*. Quando a sonda está sintonizada, o tempo τ de *ringdown* é dado por¹⁴:

$$\tau \propto \frac{2Q}{\omega_{Larmor}} \quad (4.5)$$

Este tempo de espera é muitas vezes chamado de “espera de ringing”, ou mais comumente em inglês de *ringing delay*. Para frequências baixas esse tempo torna-se

considerável. Por exemplo, em 5MHz, uma sonda com um fator de qualidade 100, gera um tempo τ de aproximadamente 150 μ s.

No entanto, existe um equilíbrio entre diminuir ao máximo o tempo de espera e manter o circuito eficiente na absorção de energia. Um fator de qualidade alto determina também a qualidade do sinal de recepção, já que:

$$\frac{S}{N} \propto \sqrt{Q} \quad (4.6)$$

Por esse motivo, quando o experimento é realizado em baixa frequência, é preciso manter o fator de qualidade o mais baixo possível de forma que a qualidade do sinal também não seja prejudicada.

4.2.2 Duplexador, pré-amplificador e filtros

Como foi discutido anteriormente, a bobina que faz a excitação é muitas vezes a bobina que também faz a captação do sinal. Como o receptor também é conectado à mesma bobina, surge um problema: como impedir que o pulso de RF, que depois de amplificado é de grande potência, não atinja o receptor? O receptor é bastante sensível para captar um sinal tão pequeno quanto o de RMN, então um sinal de potência alta pode destruí-lo.

Isso é evitado pela introdução de um *duplexador* que faz o trabalho de chavear entre a sonda e o receptor para que apenas o sinal dos *spins* chegue ao receptor. Em alguns instrumentos, esse duplexador pode ser um chaveamento controlado pelo programa que realiza a sequência de pulsos, ou então o mesmo efeito pode ser atingido por uma combinação de cabos coaxiais e diodos cruzados.

Se o comprimento de um cabo coaxial for exatamente *um quarto de onda* ($\lambda/4$) com relação à onda transmitida pelo mesmo, é mostrado que a seguinte relação entre a impedância de entrada e a impedância de saída de um cabo coaxial de impedância característica Z_0 , é válida¹⁴:

$$Z_0^2 = Z_{entrada} Z_{saída} \quad (4.7)$$

Esta propriedade, unida com a ação dos diodos cruzados como mostra a Figura 24, formam juntos o efeito do duplexador.

Figura 24 - Duplexador formado com cabo coaxial de comprimento $\lambda/4$ e diodos cruzados.

Quando está sendo realizada a transmissão dos pulsos de RF, a amplitude da onda transmitida é alta e o par de diodos cruzados permite sua passagem. Como este par está ligado ao terra, a impedância no ponto B do cabo $\lambda/4$ é nula e segundo a relação (4.7) isso implica que a impedância no ponto (A) é infinita. O resultado final é que, quando o sinal está sendo pulsado, o conjunto cabo $\lambda/4$ mais diodos cruzados faz com que o circuito haja como se estivesse aberto, e o caminho até a recepção não existe.

Já no segundo caso, quando o sinal proveniente da precessão dos spins está sendo transmitido, o par de diodos cruzados não permite sua passagem, e a impedância no ponto (B) do cabo iguala à impedância da sonda, que é sintonizada para a mesma impedância característica do cabo, 50Ω . Desta forma, a relação (4.7) mostra que a impedância de entrada e saída se igualam, e o cabo se comporta como um cabo comum.

Este sistema é de grande eficiência, porém, dependendo da frequência de Larmor dos núcleos que se deseja observar, o comprimento do cabo $\lambda/4$ pode tornar-se demasiado longo, o que pode provocar grande dissipação do sinal. Nestes casos é possível substituir o cabo coaxial por um circuito equivalente que gera a mesma relação entre a impedância de entrada e de saída. Um circuito que tem essa característica é uma rede- π (do inglês π -network)¹⁴ composta por indutores e capacitores, como demonstrado na Figura 25.

Figura 25 - Rede- π que gera o casamento das impedâncias de entrada e saída da mesma forma que um cabo coaxial de comprimento $\lambda/4$.

Sabendo que as impedâncias do indutor e dos capacitores serão respectivamente:

$$Z_L = i\omega L \quad (4.8)$$

$$Z_C = (i\omega C)^{-1} \quad (4.9)$$

Aplicando-se as regras de Kirchhoff ¹⁴, chega-se na relação entre a impedância de entrada e de saída da forma:

$$\left(\frac{1}{\omega C} \right)^2 = Z_{entrada} Z_{saída} \quad (4.10)$$

Ou seja, o mesmo comportamento para um cabo $\lambda/4$ com impedância característica $(\omega C)^{-1}$. Para o equipamento desenvolvido neste trabalho, optou-se por usar este tipo de circuito ao invés do cabo coaxial em si.

Antes de o sinal ser enviado para o receptor, ainda são necessários dois estágios: a pré-amplificação e a filtragem. O pré-amplificador, também chamado de *Low Noise Amplifier (LNA)*, tem como principal característica uma baixa *figura de ruído*. Figura de ruído é a medida da degradação da razão sinal-ruído, ou seja, o quanto de ruído é introduzido no sinal de entrada após ele passar por um circuito. Como o sinal de RMN é muito pequeno, qualquer ruído introduzido pode ocasionar a perda de informação de regiões de interesse. Desta forma, também são incluídos

em muitos casos filtros analógicos que eliminam sinais com frequências acima ou abaixo da banda que é esperada no experimento.

4.2.3 Receptor Digital

A Figura 26 representa os estágios de um receptor digital tipicamente utilizado em experimentos de RMN. O primeiro estágio é a conversão do sinal analógico em sinal digital, através de um dispositivo CAD.

Figura 26 - Estágios de um receptor digital.

Para que o sinal seja digitalizado corretamente, a frequência de digitalização deve ser ao menos duas vezes maior que a mais alta frequência do sinal analógico, segundo o critério de Nyquist. Assim, a separação máxima entre dois pontos digitalizados, também chamada de *dwell time*, para um sinal com frequência máxima f_{max} , é da forma:

$$dwellTime = \frac{1}{2 \times f_{max}} \quad (4.11)$$

onde f_{max} é chamada de frequência de Nyquist.

Se o sinal de entrada possui uma componente com frequência superior à f_{max} , ocorre o que é chamado de efeito de *aliasing*, que é o surgimento de cópias destas componentes em outras regiões do espectro. Em geral, os picos no espectro de frequências proveniente do efeito de *aliasing* podem ser identificados por terem menor intensidade que os outros, e por não ser possível corrigir sua fase.

No caso de receptores digitais, se existe a necessidade da captura de sinais com frequências superiores à frequência de Nyquist associada à taxa de digitalização do CAD, é aplicada a técnica de *undersampling*.

No caso de *undersampling*, é possível utilizar o próprio efeito de *aliasing* para reconstruir o sinal que seria obtido no caso em que a digitalização obedece ao critério de Nyquist. O efeito de *aliasing* criará cópias da banda espectral do sinal original, centradas em frequências específicas. Se a frequência de digitalização mais baixa for apropriada, é possível identificar qual é esta frequência central, e recuperar o sinal através da aplicação de um filtro passa-banda.

Esta reconstrução só é possível de ser realizada se o sinal de entrada tiver uma banda de frequências fixa, o que é o caso em experimento de RMN. O sinal de interesse que provém dos spins é aquele devido aos desvios químicos (ou magnéticos, no caso de materiais magnéticos), que identificam características da região em que o núcleo se encontra. Neste caso, o sinal é composto pela frequência central moduladora, a frequência de Larmor, e a banda que compreende todos os desvios da frequência central.

Em um sinal de RMN, a largura desta banda é pequena, da ordem de KHz (com exceção para materiais magnéticos). Por esse motivo, é conveniente subtrair a frequência fundamental (a própria frequência de Larmor, também referida como frequência portadora), centralizando desta forma o espectro de frequências em zero. Isso é realizado através da ação dos multiplicadores e do componente NCO (*numerically controlled oscillator*). O NCO gera numericamente uma onda na frequência de referência, e envia para os multiplicadores que fazem a soma e subtração com a frequência portadora. O sinal soma é eliminado através de um filtro passa baixa, e se a frequência de referência é igual à frequência portadora, o sinal final gerado contém apenas a banda de frequências anteriormente mencionadas, centralizadas em zero.

O processo de mistura com sinal de referência não acontece em um único canal, mas em dois, como mostra a Figura 26. O NCO gera na realidade duas ondas, uma com fase zero em relação ao sinal de entrada, e outro com defasagem de 90° com este sinal. O motivo para isso vem

da propriedade de simetria da Transformada de Fourier, um único sinal espectral pode ser detectado em duas frequências localizadas simetricamente em relação à frequência portadora.

Isso implica na perda da informação da velocidade de precessão daquele componente da magnetização, se esta é positiva ou negativa em relação à frequência central do espectro. Isso ocorre quando existe apenas um receptor, e assim só uma componente do plano xy é adquirida. Para contornar esse problema, a aquisição é dividida em dois canais, chamada de aquisição em fase e quadratura.

4.2.4 Aquisição em Fase e Quadratura

Pode-se descrever o sinal devido apenas à frequência portadora da forma:

$$S(t) = A \cos(\omega_0 t) \quad (4.12)$$

onde ω_0 é a frequência portadora.

O sinal em fase, ou seja, com fase 0° em relação ao sinal original, pode ser descrito por um cosseno. Ao passar pelo multiplicador, o sinal final gerado será dado por:

$$A \cos(\omega_0 t) \cdot \cos(\omega_{ref} t) = \frac{1}{2} A \left(\cos((\omega_0 - \omega_{ref})t) + \cos((\omega_0 + \omega_{ref})t) \right) \quad (4.13)$$

onde ω_{ref} é a frequências de referência do sintetizador.

Já o sinal em quadratura, com fase 90° em relação ao sinal original, pode ser descrito como uma senóide, dando origem ao ser misturado ao sinal de RMN a:

$$A \cos(\omega_0 t) \cdot \sin(\omega_{ref} t) = \frac{1}{2} A \left(\sin((\omega_0 - \omega_{ref})t) + \sin((\omega_0 + \omega_{ref})t) \right) \quad (4.14)$$

Assim, ao selecionar apenas o sinal que contém a diferença das duas frequências, através da aplicação de um filtro passa-baixa, o sinal final gerado, adicionando o efeito de relaxação dos spins, será:

$$S(t)_{fase} = \frac{1}{2} A (\cos((\omega_0 - \omega_{ref})t)) e^{\frac{-t}{T_2}} \propto \cos(\omega t) e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (4.15)$$

$$S(t)_{quadratura} = \frac{1}{2} A (\sin((\omega_0 - \omega_{ref})t)) e^{\frac{-t}{T_2}} \propto \sin(\omega t) e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (4.16)$$

onde $\omega = \omega_0 - \omega_{ref}$.

O efeito da transformada de Fourier aplicada a estes sinais separadamente, e na composição dos dois sinais na forma real e imaginária está demonstrado na Figura 27.

Figura 27 - Aquisição em fase e quadratura.

Ao considerar apenas o sinal em fase como um sinal real, como esperado, no espectro de frequências o sinal é duplicado simetricamente em relação ao eixo. No caso do sinal em quadratura, se este for considerado um sinal puramente imaginário, ele será igual em módulo ao sinal em fase, mas anti-simétrico em relação ao eixo.

O resultado final, ao combinar os dois sinais é a supressão do sinal espelhado, permitindo que apenas uma das duas linhas seja observada no espectro.

4.3 O Magneto

Como dito anteriormente, existem aplicações de RMN que não utilizam o campo magnético externo, mas para a maioria das aplicações o magneto é fundamental para o experimento. Ele determina tanto a frequência central do experimento quanto a intensidade da magnetização macroscópica.

A homogeneidade do campo também é um fator importante. Um magneto que gera um campo com maior homogeneidade evita um alargamento na linha espectral e permite uma maior resolução para observar as propriedades físico-químicas da amostra que causam apenas pequenas diferenças na frequência de Larmor dos núcleos, como desvios químicos, acoplamentos spin-spin ou outras interações moleculares que sejam de interesse do pesquisador.

Os magnetos são divididos em duas formas basicamente: magnetos permanentes e eletromagnetos, que geram o campo magnético através de corrente elétrica.

O magneto mais utilizado é o *magneto supercondutor* que pode-se dizer que é uma combinação de um eletromagneto com um magneto permanente. Magnetos supercondutores são capazes de suportar grandes correntes sem uma fonte de energia contínua externa, sendo necessário carregá-los apenas uma vez gerando campo magnético quase que indefinidamente, com campos altos de até 23T (1GHz com o núcleo ^1H). A grande desvantagem deste magneto é o alto custo de construção e manutenção, já que para que o material mantenha-se supercondutor é necessário resfriá-lo com hélio líquido (4,2K).

Os magnetos permanentes têm custo mais baixo que os magnetos supercondutores e possuem boa estabilidade temporal, mas para isso é necessário manter um controle da temperatura dos ímãs. A desvantagem principal é a limitação da magnitude do campo gerado, não chegando a campos iguais aos magnetos supercondutores. Além disso, no caso de RMN para imagens de corpo humano, por exemplo, os magnetos necessários são enormes e o custo bastante alto.

Já os eletromagnetos são compostos por duas bobinas colocadas lado a lado, que provocam um fluxo de campo magnético no espaçamento entre as elas no qual é inserida a sonda de RMN. As bobinas precisam ser constantemente alimentadas por uma fonte de energia elétrica, e é importante que esta fonte seja estável, pois as variações de corrente provocam grandes flutuações no campo magnético gerado.

As bobinas podem ser bobinas de núcleo de ar ou bobinas com núcleo de ferro. As bobinas de ferro permitem a geração de um campo magnético mais intenso do que as bobinas com núcleo de ar, chegando a geração de campos de até 2Tesla.

5 O Equipamento desenvolvido

5.1 Equipamentos eletrônicos.

Entre todos os dispositivos construídos, os de maior destaque foram: o magneto resistivo de 2MHz (para o núcleo ^1H), sua fonte elétrica estável de alimentação, a sonda especializada para experimentos de porosimetria em 2MHz e o amplificador de RF classe E, construído para o funcionamento em 2MHz.

O equipamento montado pode ser visto na Figura 28:

Figura 28 - Montagem do Equipamento Desenvolvido.

O magneto em si é composto por duas peças circulares ferromagnéticas de aço 1.025. Cada peça é envolvida por 500 voltas de fio de cobre #16, de 1,3mm de diâmetro, pelas quais é

passada a corrente elétrica que gerará o campo magnético. A combinação de duas bobinas, separadas simetricamente por uma distância d em um mesmo eixo, é conhecida como par de Helmholtz, o qual consiste de duas bobinas circulares, cada uma contendo N espiras com corrente elétrica fluindo no mesmo sentido.

Pelo eletromagnetismo clássico, quando um fio é percorrido por uma corrente, é criado um campo magnético contornando este fio. O efeito causado pela associação de duas bobinas, é a criação de um campo magnético homogêneo, cujas linhas de campo são perpendiculares ao plano em que as bobinas são posicionadas, como mostra a Figura 29.

Figura 29 - Bobinas de Helmholtz. O plano central é a região de maior homogeneidade de campo.

A condição de Helmholtz diz que o campo magnético terá maior homogeneidade quando a separação entre as duas bobinas for igual ao raio das mesmas, pois no ponto de inflexão das bobinas os termos de segunda ordem do campo magnético são cancelados e os termos de ordem ímpar são nulos por simetria.

No entanto, a escolha da separação entre bobinas deve levar em consideração também o tamanho das amostras, e como consequência, o tamanho e localização da bobina da sonda que será utilizada. Levando-se em consideração o tamanho desejado para a sonda e o raio das bobinas do magneto, (105mm), a separação escolhida entre as mesmas foi de 85mm.

Para atingir maior homogeneidade na região de interesse, foi desenvolvido o desenho da geometria que cada peça de aço que constituem as bobinas deveria ter, através de um programa de elementos finitos.

Através da aplicação desta técnica, chegou-se no esquema mostrado na Figura 30, na qual as peças são compostas por dois discos concêntricos. Assim definiu-se uma região ótima na qual a bobina da sonda podia ser inserida.

Figura 30 - Geometria final do magneto construído. Em (a) o resultado esquemático do cálculo realizado pelo método dos elementos finitos e em (b) a peça já construída.

Além da geometria do magneto que garante a homogeneidade espacial do campo, foi necessário o desenvolvimento de uma nova fonte de alimentação das bobinas, para garantir a estabilidade temporal do campo. Pequenas variações na corrente poderiam causar alterações no campo externo durante o experimento, ocasionando erros. A Figura 31 mostra o protótipo da fonte desenvolvida para a alimentação do magneto.

Figura 31 - Protótipo construído da fonte de alimentação do magneto resistivo.

A fonte desenvolvida garante a estabilidade da corrente através da ação de um monitor de corrente que mede a taxa da variação da corrente de realimentação por derivação. Um esquema simples dos blocos que constituem a fonte pode ser visto na Figura 32 .

Figura 32 – Diagrama de blocos dos componentes principais que constituem a fonte de alimentação.

Os dois primeiros blocos, Transformador, Retificador e Pré-regulador, são componentes que formam as fontes comuns comerciais. A corrente de saída já é estável pela ação do Retificador e Pré-regulador. Como a variação gradual de temperatura do magneto provoca alterações na resistência dos fios da bobina, é necessário verificar variações de corrente em períodos longos. O controlador do magneto, que é onde a corrente de alimentação é ajustada manualmente, faz a correção dos valores da mesma através do monitor de corrente, aumentando ainda mais a precisão da corrente de realimentação. Assim, o circuito identifica alterações na corrente de tempo curto e longo, sendo possível manter o campo gerado pelas bobinas com uma grande estabilidade temporal.

Para verificar a estabilidade do campo, foram realizadas medidas da variação da posição da linha espectral observada com a aplicação de um único pulso em uma amostra líquida de água, que possui apenas uma linha no espectro de RMN de ^1H . Os resultados observados estão na Figura 33 (a), em (b) está um histograma da variação dos valores encontrados.

Figura 33 - Medidas da oscilação do campo magnético externo. Em (a) estão três medidas da oscilação do campo externo por aproximadamente 7 horas. Em (b) está o histograma dos valores medidos.

Em (a) pode-se ver a evolução temporal da posição do pico no espectro, do módulo e da parte imaginária da linha espectral, em três medidas diferentes, com relação a sua posição no espectro (em Hz). O histograma mostra as regiões no espectro de frequências em que o pico foi mais encontrado. Pode-se notar que a variação máxima observada foi de 200Hz, sendo que foram oscilações raras no espectro.

As oscilações entre -100 até 100 Hz são mais frequentes, mas ainda assim a banda de oscilação é pequena o suficiente para que sua influência não seja grande no resultado final dos experimentos planejados para este magneto. Como a resolução mínima necessária para realizar os experimentos aqui propostos é de aproximadamente 1kHz, a variação do campo observada está dentro do esperado.

A sonda construída para medidas em 2MHz segue basicamente o esquema simples explicado na seção 4.3, podendo ser visualizada na Figura 34. Ela é constituída por uma bobina cilíndrica de 4 cm de altura por 3 cm de diâmetro e 30 espiras, dois capacitores fixos, um de 150 pF em série e outro de 220pF em paralelo com a bobina. O capacitor variável que realiza a sintonia do circuito, tem capacitância variável entre 0 e 80picoFaraday.

A caixa onde o circuito é montado é uma caixa de alumínio, com 85mm de profundidade, de forma a se encaixar perfeitamente no espaçamento entre as duas bobinas do magneto, e 265mm de comprimento por 175mm de altura. A sintonia da sonda é realizada apenas com o capacitor variável, e o porta amostra é posicionado de forma a estar na região de maior homogeneidade espacial de campo.

Figura 34 - Sonda construída para 2MHz.

Por fim, foi desenvolvido um amplificador de RF, baseado no modelo de amplificadores da classe E. O diagrama de blocos simplificado deste amplificador pode ser visualizado na Figura 35.

Figura 35 – Diagrama de blocos do amplificador de potência construído para o equipamento.

A diferença de um amplificador de potência classe E, é o fato de ser um amplificador digital. Ao contrário dos amplificadores de potência analógicos, este amplificador apenas emite sinal na sua saída quando há sinal na entrada, através da ação do RF Mosfet. Isso diminui os problemas de ruído provenientes do módulo de geração de pulsos.

Por esse motivo, este tipo de amplificador não possuiu uma figura de ruído significativa. Como exemplificação disso, a Figura 36 mostra o sinal de um único pulso observado em um osciloscópio antes e pós a amplificação.

Figura 36 - Pulso de RF antes e após amplificação.

Outra característica deste amplificador é que a ganho do sinal não é relativa à potência do sinal entrada, como acontece em amplificadores de potência analógicos, mas é comandada pela fonte de alimentação do circuito tanque. O operador controla a potência de saída, variando a voltagem V_{dc} nesta fonte.

A Figura 37 mostra a amplitude de saída do sinal em função da voltagem aplicada V_{dc} .

Figura 37 - Amplitude de saída atenuada em 20dB em relação a tensão de entrada do amplificador de 2MHz.

Através desta observação pode-se verificar que a amplitude de saída varia de forma linear com a entrada, chegando a um limite de amplificação. Ou seja, o ganho deste amplificador varia linearmente com a tensão aplicada.

A amplitude dos pulsos é um parâmetro importante experimental, pois ela influencia na seleção de excitação da amostra. Por esse motivo, é importante que o operador possa ter um bom controle da amplificação dos pulsos. O comportamento linear do amplificador simplifica esse controle da amplitude de saída.

5.2 A placa RadioProcessor.

O RadioProcessor (trademark da empresa Spincore) é a fonte geradora de pulsos de RF. Entre suas características principais, destacam-se: integração de todos os componentes, incluindo aquisição em quadratura digital, em uma única placa; frequências de espectrômetro que variam de 1 até 100 MHz, com largura de banda de aquisição de 10 MHz; a coerência de sinal mantida entre excitação e aquisição em todas as frequências e, por fim, a geração de pulsos de RF variando de nanossegundos até milissegundos. A arquitetura resumida da placa pode ser vista na Figura 38.

Figura 38 - Arquitetura da placa FPGA RadioProcessor.

Para manter a sincronia de todos os eventos, o RadioProcessor utiliza um núcleo de controle, que realiza o controle de todos os outros processos, como mostra a Figura 38. Em um experimento, o sinal é adquirido pelo Conversor Analógico Digital (CAD) que faz a digitalização do sinal vindo da sonda e o núcleo de controle ativa a aquisição em fase e quadratura. Em seguida, o núcleo de controle emite um sinal para que o processamento do sinal seja realizado.

Este processamento consiste de filtros internos FIR e CIC, que podem ser reconfigurados pelos usuários através dos comandos disponibilizados pela API (figura 39). Para isso existem três instruções, duas são específicas para cada filtro (*pb_setup_fir* e *pb_setup_cic*) nas quais é possível alterar o número de estágios de cada filtro e a decimação e o deslocamento que devem ser aplicados ao sinal.

Porém, a configuração padrão destes filtros em geral não precisa ser alterada, sendo necessário apenas a utilização da instrução *pb_setup_filters()*, que ajusta os filtros através da largura espectral usada e o número de médias programadas. Esta instrução permite duas operações básicas com os filtros. A primeira é a indicação que o filtro FIR não deve ser utilizado. Como o filtro FIR é um limitador da banda espectral, ele é apenas indicado quando a banda espectral desejada é pequena. A segunda operação permite alterar o filtro CIC para que ele utilize uma banda espectral menor que o filtro usaria normalmente.

Após a filtragem, o núcleo de comando manda os dados para RAM interna do RadioProcessor, deixando os dados disponíveis para a transferência para o computador. As médias podem ser realizadas automaticamente pelo RadioProcessor neste estágio, mas, a versão

utilizada da placa não permite que seja realizado o roteamento dos canais imaginário e real durante as médias, necessário para algumas ciclagem de fase como por exemplo, a CYCLOPS. No entanto, através da interface com o computador os dados podem ser transferidos a cada média e analisados pelo software desenvolvido, que permite que o roteamento seja realizado.

É através desta interface também que a sequência de pulso desejada é transferida do computador para o núcleo de controle, que, por sua vez, ativa o sintetizador digital. O sintetizador utiliza as informações enviadas pela instrução *pb_inst_radio_shape()* para criar cada elemento da sequência de pulso tais como um pulso, uma espera, um laço ou aquisição.

Para que um pulso seja sintetizado, é necessário passar para o sintetizador informações como a frequência, fase e amplitude do mesmo. É através da instrução *pb_inst_radio_shape()* que o usuário indica em quais registradores de memória o sintetizador deve buscar estas informações. Registradores são memórias internas de capacidade pequena e alta velocidade de leitura, que ficam localizadas próximas ao núcleo de processamento. Esta placa RadioProcessor disponibiliza 16 registradores para armazenar diferentes valores de frequências, 16 para diferentes fases do sinal transmitido, 4 registradores para armazenar as amplitudes de transmissão e 4 também para as fases dos canais de aquisição. Ao construir a sequência de pulsos, o usuário necessita previamente programar estes registradores com as funções fornecidas pela placa, e saber o número do registrador que deverá ser acessado. Finalmente, a sequência gerada é enviada para o Conversor Digital Analógico, e transmitida para o amplificador.

Os comandos descritos até aqui são as funções de maior relevância dentro da API para a realização de experimentos simples. No entanto, a biblioteca completa contém 71 diferentes instruções que permitem reconfigurar vários aspectos da FPGA.

SpinAPI Documentation

Main Page	Data Structures	Files	Directories
File List	Globals		

spinapi.h File Reference

Interface definitions for the SpinAPI library. [More...](#)

Include dependency graph for spinapi.h:

This graph shows which files directly or indirectly include this file:

Data Structures

struct **PB_OVERFLOW_STRUCTURE**
Overflow counter structure. [More...](#)

Defines

#define **pb_inst_dds**(FREQ, TX_PHASE, TX_ENABLE, PHASE_RESET, FLAGS, INST, INST_DATA, LENGTH) **pb_inst_radio**(FREQ, 0, 0, TX_PHASE, TX_ENABLE, PHASE_RESET, 0, FL LENGTH);

Functions

SPINCORE_API int	pb_count_boards (void)
SPINCORE_API int	pb_select_board (int board_num)
SPINCORE_API int	pb_init (void)
SPINCORE_API void	pb_core_clock (double clock_freq)
SPINCORE_API int	pb_close (void)
SPINCORE_API int	pb_start_programming (int device)
SPINCORE_API int	pb_set_freq (double freq)
SPINCORE_API int	pb_set_phase (double phase)
SPINCORE_API int	pb_inst_tworf (int freq, int tx_phase, int tx_output_enable, int rx_phase, int rx_output_enable, int flags, int inst, int inst_data, double length)
SPINCORE_API int	pb_zero_ram ()
SPINCORE_API int	pb_inst_onerf (int freq, int phase, int rf_output_enable, int flags, int inst, int inst_data, double length)
SPINCORE_API int	pb_4C_inst (int flag, double length)
SPINCORE_API int	pb_4C_stop (void)
SPINCORE_API int	pb_inst_pbonly (unsigned int flags, int inst, int inst_data, double length)
SPINCORE_API int	pb_inst_pbonly64 (__int64 flags, int inst, int inst_data, double length)
SPINCORE_API int	pb_inst_direct (int *pflags, int inst, int inst_data_direct, int length)
SPINCORE_API int	pb_stop_programming (void)
SPINCORE_API int	pb_start (void)
SPINCORE_API int	pb_stop (void)
SPINCORE_API int	pb_reset (void)
SPINCORE_API int	pb_outp (unsigned int address, char data)
SPINCORE_API char	pb_inp (unsigned int address)
SPINCORE_API int	pb_outw (unsigned int address, unsigned int data)
SPINCORE_API unsigned int	pb_inw (unsigned int address)
SPINCORE_API void	pb_set_ISA_address (int address)
SPINCORE_API double	pb_get_rounded_value (void)
SPINCORE_API int	pb_read_status (void)
SPINCORE_API char *	pb_status_message (void)
SPINCORE_API char *	pb_get_version (void)
SPINCORE_API char *	pb_get_error (void)
SPINCORE_API int	pb_get_firmware_id (void)

Figura 39 – Documentação da API da placa RadioProcessor. A API contém 71 diferentes funções de interação com a placa, a listagem completa pode ser encontrada em: http://www.spincore.com/support/spinapi/reference/production/2011-08-25/spinapi_8h.html

Desta forma, embora sua biblioteca seja pequena, há a necessidade da compreensão do usuário final de como funciona toda sua programação, principalmente a ação destes registradores.

Além disso, a memória disponibilizada para cada tipo de registrador (fase, amplitude e frequência) é pequena, assim em um experimento que exija um grande número de diferentes fases, amplitudes ou mesmo de frequências, como o experimento de varredura em frequência, pode facilmente utilizar toda memória disponível e ainda necessitar que outros valores sejam usados. Isso torna necessário que o operador construa um programa que refaz a escrita destas informações nos registradores conforme o experimento evolui. Isso dá abertura para que possam ocorrer erros decorrentes de uma má programação da placa, na qual a informação não foi

corretamente escrita, ou mesmo na qual o registrador errado é acessado, que podem ser interpretados erroneamente como erros experimentais.

Pensando nisso, e no tratamento posterior dos dados, a nova biblioteca foi desenvolvida.

5.3 O software desenvolvido.

O software foi desenvolvido em C++ primeiramente, criando um encapsulamento das operações realizadas pela API do RadioProcessor em uma nova classe chamada *learSpec*. Assim, uma nova base de funções foram implementadas, que simplificam as funções da placa, fazendo a automatização da interação com as memórias internas da placa e da programação de registradores. Nesta primeira fase, os registradores são programados automaticamente, mas ainda é necessário informar qual registrador o usuário deseja usar em cada função.

O primeiro set de funções principais para o controle da placa RadioProcessor, está descrito na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Set de funções implementadas para a utilização do RadioProcessor

Função	Parâmetros
<i>pulse ()</i>	<i>length, phase, frequency, amplitude, data_shape</i>
<i>delay ()</i>	<i>length</i>
<i>triggerScan ()</i>	--
<i>setScanParam ()</i>	<i>numPoints, memSeg, spectralWidth, nScans</i>
<i>sumData ()</i>	<i>phase</i>
<i>writeData ()</i>	<i>filename</i>

Esta tabela mostra cada função e seu conjunto de parâmetros. A função *pulse* recebe todas as características que compõem um pulso. A largura do pulso é dada em *us*, já a fase, frequência e amplitude é um valor inteiro que indica qual registrador usar, que são previamente programados utilizando os parâmetros de entrada do programa. Ela também permite realizar a modulação do pulso em amplitude, através do parâmetro *data_shape*. Este parâmetro recebe um vetor que

descreve a função discreta com a qual o pulso deverá ser modulado. A função *delay* aciona apenas uma espera, também em *us*, entre duas instruções.

A função *acquisition* indica o início da aquisição de dados, sendo que o número de pontos e largura espectral a serem utilizadas são indicadas previamente na função *setScanParam(...)*. Assim, o tempo de duração da aquisição será o tempo necessário para que todos os pontos sejam capturados. Desta forma, é possível que outras instruções possam ser acionadas enquanto uma aquisição está em progresso.

A função *sumData()* faz a média dos dados adquiridos e seu parâmetro *phase* indica a fase da aquisição. Esta fase indica o possível roteamento dos canais imaginário e real. Por fim, *writeData()* escreve o conjunto de dados no arquivo especificado por *filename*.

A Figura 40 mostra uma comparação entre como seria escrito um programa de um único pulso (*single_pulse*) utilizando a biblioteca desenvolvida em (a) e a API original em (b), fornecido pela própria empresa Spincore. Em (b), a figura apresenta apenas o trecho em que a sequência de pulsos é construída no programa fornecido pela empresa em, e em (a) está o corpo principal do programa de pulsos utilizando a nova API desenvolvida, incluindo a configuração dos parâmetros de aquisição e a ativação da captura dos dados e escrita no arquivo final.

Em ambas as figuras está suprimida a porção do programa que faz a escrita dos valores desejados para os parâmetros de amplitude de pulso e fase de transmissão. Os registradores de fase de transmissão são programados com valores padrão (0, 90, 180 e 270 graus), em ambas versões do programa de pulso.

O uso do programa em si é bastante simples e robusto em ambas versões. No entanto, o escrita do programa torna-se muito mais simples utilizando-se a nova biblioteca desenvolvida.

(a)

(...)

```

learSpec myExp; // variável da classe desenvolvida
myExp.setDefault(SF,amp); // inicia os registradores, amp indica a amplitude
                                // SF indica a frequência do espectrômetro
myExp.init(); // inicia a placa
myExp.setScanParam(nPoints,0,SW,0,cmd,u); //configura os parametros de aquisição e filtros

while(scan_atual<nScans)

    scan_atual++;

    cout<<"Scan Number:"<<scan_atual<<endl;

    myExp.phaseReset(); // mantém a fase inicial igual para cada interação
    myExp.pulse(pw,0,phase,0);
    myExp.delay(rd);
    myExp.acquisition();
    myExp.delay(lastDelay*1000); // tempo de espera até a repetição do experimento
    myExp.stop();

    myExp.boardOn(); // ativa a nova sequencia de pulsos
    myExp.getData();
    myExp.sumData(phase);

    phase++;
    if(phase>3)
        phase=0;
    myExp.writeData(filename);
// end while
myExp.boardOff(); // desliga a placa

```

(...)

(b)

(...)

```

/// Specify pulse program
///
pb_start_programming (PULSE_PROGRAM);
//If we have the transmitter enabled, we must include the pulse program to generate the RF pulse.
if (myScan->enable_tx)
{
    // Reset phase initially, so that the phase of the excitation pulse will be the same for every scan.
    pb_inst_radio_shape (1, PHASE090, PHASE000, 0, TX_DISABLE, PHASE_RESET, NO_TRIGGER, myScan->use_shape, 0, 0x00, CONTINUE, 0, 1.0 * us);

    //If blanking is enabled, we must add an additional pulse program interval to compensate for the time the power amplifier needs to "warm up" before we
    //can generate the RF pulse.
    if (myScan->blankingEnable)
    {
        tx_start =
        pb_inst_radio_shape (1, PHASE090, PHASE000, 0, TX_DISABLE, NO_PHASE_RESET, NO_TRIGGER, 0, 0, myScan->blankingBitMask, LOOP,
        myScan->nScans, myScan->blankingDelay * ms);

        pb_inst_radio_shape (1, PHASE090, PHASE000, 0, TX_ENABLE, NO_PHASE_RESET, NO_TRIGGER, myScan->use_shape, 0, myScan->blankingBitMask, CONTINUE, 0,
        myScan->pulseTime * us);
    }
    else
    {
        tx_start =
        pb_inst_radio_shape (1, PHASE090, PHASE000, 0, TX_ENABLE, NO_PHASE_RESET, NO_TRIGGER, myScan->use_shape, 0, 0x0, LOOP, myScan->nScans, myScan->pulseTi);
    }

    // Output nothing for the transient time.
    pb_inst_radio_shape (1, PHASE090, PHASE000, 0, TX_DISABLE, NO_PHASE_RESET, NO_TRIGGER, 0, 0, 0x00, CONTINUE, 0, myScan->transTime * us);
}

//If we are enabling the receiver, we must wait for the scan to complete.
if (myScan->enable_rx)
{
    rx_start =pb_inst_radio_shape (2, PHASE090, PHASE000, 0, TX_DISABLE, NO_PHASE_RESET, DO_TRIGGER, 0, 0, 0x0, LONG_DELAY, 8, ((myScan->wait_time)*ms/8));
}

//If the transmitter is enabled, we start from the TX section of the pulse program.
if (myScan->enable_tx)
    start = tx_start;

```

(...)

Figura 40 – Comparação de um programa de um único pulso construído em (a) com a biblioteca desenvolvida e em (b) com a API original do RadioProcessor.

Apesar de seu uso facilitar em grande parte a interação com o RadioProcessor, esta versão da biblioteca ainda não permitia o uso simples de uma interface de visualização dos dados. Os dados finais são salvos em um arquivo e mais tarde podiam ser visualizados em um software comercial.

Por esse motivo, foi desenvolvida uma pequena biblioteca de visualização de dados em Scilab. Scilab é uma versão livre do software conhecido Matlab, que além do sistema para fazer a visualização de gráficos, também oferece ferramentas matemáticas de manipulação de dados em matrizes, como a FFT (*fast fourier transform*).

Nesta primeira versão em Scilab foi possível visualizar os resultados em tempo real, enquanto o experimento era realizado, através da leitura dos dados assim que estes eram salvos a cada média realizada. Exemplos destes experimentos estão na Figura 41. Em (a) e (b) está o experimento de tempo ao eco, realizado propositalmente fora de ressonância para que a visualização do FID e eco ficassem mais evidentes, e em (c) um experimento de calibração de pulso de 180° .

Para que fossem capturados o FID, eco e até mesmo o resquício do “pulso” aplicado, foi utilizada a “aquisição aberta”, que consiste em chamar a função de aquisição antes de todos os outros elementos da sequência de pulsos. Foi possível através deste tipo de visualização verificar se o tempo entrado de espera entre duas instruções estava condizente com os valores apresentados na visualização dos dados.

Figura 41 – Exemplos de experimentos observados através do uso da biblioteca em Scilab. Em (a) e (b) estão a sequência aplicada e o resultado observado respectivamente, utilizando a técnica de aquisição aberta. Em (c) está o exemplo de visualização de uma calibração de pulso.

Outra implementação da biblioteca de visualização de dados está em (c) que apresenta a intensidade do espectro ao se variar a largura do pulso aplicado em um experimento de calibração de pulso de 180° , chamada de “*stack plot 2d*”. Através desta visualização é possível observar o pulso de menor intensidade no espectro e assim obter a largura correspondente ao pulso de 180° e consequentemente, para o pulso de 90° .

Apesar da nova biblioteca em C++, unida com a biblioteca para visualização de dados em Scilab, já serem mais simples que a API original, ainda havia a necessidade da integração de todos elementos em um só.

Assim, uma primeira versão de interface foi gerada, através de bibliotecas gráficas do próprio Scilab. Nesta interface, Figura 42, a sequência de pulso é desenhada pelos botões *pulse*, *loop*, *endloop*, *delay* e *acquisition*. A cada novo elemento adicionado, os parâmetros dos mesmos (como duração) são indicados pelo usuário dinamicamente. Os parâmetros de aquisição básicos, que são parâmetros fixos para qualquer sequência, são adicionados nas caixas de texto na parte inferior da interface. Quando todos os parâmetros estão corretos, o usuário pressiona o botão ZERO AND GO, o experimento se inicia, e os dados adquiridos são automaticamente mostrados na tela. Um exemplo da visualização pode ser visto na Figura 43.

Figura 42 - Interface gráfica inicial, desenvolvida em Scilab.

Figura 43 - Exemplo de sinal adquirido de uma CPMG. Parte real do sinal em vermelho e parte imaginária em verde.

Esta primeira versão do software e interface possuía várias limitações, sendo possível apenas a realização de experimentos simples. Como as duas linguagens eram distintas, havia problemas de sincronização entre o software de controle de experimento e interface, já que a visualização era realizada através de escritura e leitura em arquivo texto.

Desta forma foi necessário o desenvolvimento de uma nova versão que integrasse não somente uma interface para visualização e manipulação dos dados, como também uma construção de uma biblioteca robusta para o controle do experimento que pudesse além de permitir maleabilidade na montagem da seqüência de pulso, utilizar de forma eficiente todos os recursos da placa.

Em sua segunda versão, a base do software, ainda construída em C++, foi dividida em três objetos principais. Estes objetos são agregados ao objeto principal que realiza o controle da placa, como mostra a Figura 44.

Figura 44 - Diagrama de blocos do software desenvolvido em C++. Os objetos Registros, Aquisição e Sequência de Pulso são chamados pelo objeto principal, Controle, que realiza a comunicação direta com a placa.

Registros: o objeto Registros faz a organização e controle das informações que serão gravadas nos registros da placa. Estes registros guardam as fases dos pulsos e dos canais de aquisição, as possíveis frequências que serão usadas naquela seqüência de pulso e a amplitude do sinal transmitido. Este objeto simula a memória da placa, tornando possível ultrapassar o limite imposto pela memória física da mesma.

Desta forma, se o usuário necessitar que seja guardado um número maior de fases, frequências ou amplitudes que a memória da placa permite, este objeto faz o controle de guardar estas informações, verificá-las e programar os valores nos registros da placa assim que eles forem requisitados.

Este processo é realizado através de uma função denominada *load*. Esta função faz a verificação se o parâmetro requisitado já está carregado na memória interna da placa. Caso não esteja, o parâmetro é enviado para a placa e escrito no registrador. Caso contrário, nenhuma interação com a placa é necessária.

Além de permitir que as informações de fase, frequência e amplitude sejam controladas automaticamente e expandir a memória limitada do RadioProcessor, este processo faz com que diminua a quantidade de comunicações com a placa, aumentando a eficiência do software.

Aquisição: o objeto Aquisição trabalha com toda informação de aquisição de dados, como a frequência de aquisição, o número de pontos e a largura espectral. O objeto faz automaticamente a verificação de problemas como *undersampling* através do critério de Nyquist, o ajuste dos filtros internos da placa, e a verificação de todos os parâmetros antes que processo de programação da sequência de pulso seja iniciado.

A Aquisição faz também a divisão da RAM interna, através do recurso fornecido pela placa *pb_set_scan_segments()*, de modo que cada aquisição de dados seja escrita em uma parte diferente da memória. Apesar de não ser possível estender a memória do RadioProcessor de forma similar ao que foi realizado com o objeto Registros, devido principalmente à dificuldade de sincronização entre a transferência de dados e a sequência de pulso, a placa permite que seja feita a segmentação de sua memória interna.

Este processo é importante principalmente para o experimento de CPMG, no qual deseja-se adquirir apenas alguns pontos por eco, ou até mesmo um único ponto por eco. Com a memória segmentada, a informação de cada eco é guardada sequencialmente na RAM ao invés de ser sobrescrita como aconteceria em um experimento de aquisição contínua.

A segmentação da memória também é feita automaticamente por este objeto, sendo necessário apenas que o número de segmentos, no caso da CPMG o número de ecos, seja informado.

Sequência de Pulso: o objeto Sequência de Pulso guarda na memória do computador a sequência de pulsos, pausas, laços e aquisições. Os tempos de cada instrução são guardados e

tratados individualmente. Quando a seqüência é programada, ela é inicialmente pré-programada utilizando este objeto. Ele verifica todas as informações adicionadas e impede que valores que possam danificar o equipamento sejam programados.

Na programação de um pulso, este objeto reserva espaço para guardar sua largura, ou seja, o tempo que o pulso será aplicado. Em muitos casos, deseja-se que esta largura seja variada, principalmente no caso de um experimento de calibração de pulso de 180°. Esse objeto lida com este requisito, reservando memória para guardar um vetor de larguras de pulso pré-definidas pelo usuário. Ele também lida com o acesso a esta memória, devolvendo automaticamente a largura correta do pulso para o objeto de controle.

Controle: este é o objeto principal necessário para fazer uma seqüência de pulsos através desta API. Ele contém os objetos anteriores e os utiliza para que a programação da placa torne-se mais intuitiva. Dentre várias funções importantes, destacam-se as funções: *pulse*, *delay*, *loop*, *end_loop*, *phase_reset*, *trigger_acquisition* e *stop*.

A função *pulse*, muito similar à versão anterior, tem como parâmetros um vetor de larguras relacionadas a este pulso e uma tabela de fases. Esta tabela indica as fases do pulso que serão cicladas no processo de média. Por exemplo, um pulso de larguras [10us, 20us] e com tabela de fases [0.0, 90.0] em um experimento de 4 médias, terá sua fase ciclada como mostra a tabela:

Tabela 5.2: Simulação da ciclagem de fase.

Largura do pulso	Média atual	Fase
10us	1	0.0
10us	2	90.0
10us	3	0.0
10us	4	90.0
20us	1	0.0
20us	2	90.0
20us	3	0.0
20us	4	90.0

A frequência e a amplitude do pulso são definidas anteriormente em uma função diferente. Isso é devido ao programa assumir que todos os pulsos de uma mesma sequência terão inicialmente a mesma frequência e a mesma amplitude.

A função *delay* é a que indica um espaço de tempo entre dois eventos da sequência de pulso onde nenhuma transmissão ou aquisição de dados será realizada. Nesta função também é permitido entrar com uma tabela de tempos de espera, que será percorrida da mesma forma que a tabela de largura de pulsos da função *pulse*.

Para complementar a sequência de pulso, existem as funções *loop* , *end_loop* e *phase_reset* . A função de *phase_reset* indica o momento dentro da sequência de pulso no qual todas as fases irão ser reiniciadas para seu estado inicial. Como a fase de um pulso é relativa a este estado inicial, é necessário que ao menos no início de cada experimento esta instrução seja chamada uma vez.

Já as funções de *loop* ou laço, permitem que uma coleção de instruções do tipo *pulse* e *delay* possam ser chamadas repetidas vezes, criando, por exemplo, um trem de pulsos. A função *loop* tem como entrada o número de vezes que o laço será repetido e retorna um valor que indica o momento em que o laço foi iniciado. Por sua vez, a função *end_loop* envia para a memória do RadioProcessor a informação de que o laço terminou e deve ser reiniciado no momento indicado por este valor retornado pela função *loop*. Além disso, *end_loop* também recebe uma variável chamada *repetition_delay* que indica o tempo de espera entre cada repetição do laço.

Finalmente, a função *stop* sinaliza o fechamento do programa de pulso. Ela normalmente é chamada no final do programa para que a placa desligue os transmissores analógicos e possa ser reiniciada novamente em um novo experimento. Outro propósito desta função é causar a interrupção de um experimento que já esteja sendo rodado.

Este conjunto de funções dentro deste objeto chamado Controle já torna mais simples e eficiente o uso do RadioProcessor para vários experimentos. Para que o uso desta biblioteca ficasse ainda mais simples, ela foi portada para a linguagem script python. Python é uma linguagem poderosa, que através de várias bibliotecas matemáticas torna fácil o tratamento e visualização dos dados dos experimentos. Para isso, foi utilizado a ferramenta SWIG (*Simplified Wrapper and Interface Generator*) , que após a criação de um arquivo de interface, faz a codificação das bibliotecas escritas em C++ para a linguagem script Python.

Com o pacote de funções compiladas em Python, é possível que o cientista possa escrever um programa de controle da placa Radio Processor de forma simples. No entanto, para que o uso do equipamento fosse ainda mais intuitivo, foi construída a segunda versão da interface gráfica em python, utilizando a versão da linguagem gráfica QT da Nokia para python, chamada de PyQT , além de várias bibliotecas criadas para python como o matplotlib que inclui ferramentas para visualizar os dados adquiridos.

A interface pode ser dividida, como mostra o diagrama de blocos da figura 45 em três módulos de gerenciamento: gerenciamento de arquivos, gerenciamento de dados e gerenciamento da sequência.

Figura 45 - Diagrama de blocos da interface desenvolvida em C++. O objeto interface cria os objetos gráficos e faz o controle entre a biblioteca criada em c++ para a placa e os elementos de gerenciamento. O elemento de gerenciamento de arquivos cuida da leitura e escrita dos dados, o gerenciamento de dados cuida das transformações (Fourier) e da montagem dos gráficos e finalmente o gerenciamento de sequência cria e lida com a interface para criar a sequência de pulso.

O módulo de gerenciamento de arquivos faz o tratamento para que as configurações de um experimento possam ser salvas em um arquivo e recuperadas novamente. Este módulo também evita que arquivos sejam sobrescritos e permite que os dados possam ser exportados para um arquivo de texto, tornando possível que os dados sejam utilizados em outros programas.

Para gerenciar os dados, foram utilizadas as bibliotecas de python numpy e matplotlib. A primeira, biblioteca numpy, torna mais simples a manipulação de matrizes numéricas, além de

fornecer a fast fourier transform (FFT) que faz automaticamente a transformada de Fourier dos dados.

Como a placa já fornece os dados como dois vetores inteiros (real e imaginário), foi possível, com o auxílio desta biblioteca, criar matrizes que contém a parte real, imaginária e o tempo de aquisição. Isso fez com que os dados fossem facilmente manipulados para realizar a transformada de Fourier entre outros scripts. Já a visualização dos dados foi criada de forma a ser similar ao que já é encontrado em softwares de controle de experimentos de RMN, visualizando as partes real, imaginária e o módulo dos dados. Além dos gráficos, através desta biblioteca foi possível o desenvolvimento de ferramentas de interação, como o *zoom* horizontal e a checagem das coordenadas de pontos específicos dos mesmos.

Finalmente, o gerenciamento da sequência lida com todas as restrições e combinações de possíveis instruções da sequência de pulso, e também com a criação dos elementos gráficos. Aqui também foi construída uma interface semelhante às interfaces conhecidas que lidam (como a interface da empresa Tecmag) com a montagem de uma sequência de pulso, como mostra a Figura 46 .

Figura 46 – Interface para a construção da sequência de pulsos, com o exemplo de uma CPMG. Para cada evento é associada uma duração, através da linha denominada *delay*.

Cada evento é uma linha da tabela, e o momento em que ele é acionado está associado a uma coluna da tabela. Os eventos são *TX_Enable*, que liga a transmissão, gerando um pulso e que pode ter associado a ele uma tabela de fases indicada pelo evento *TX_Phase*. De forma semelhante, a aquisição é acionada através de *RX_Enable*, que também pode ter associada a mesma uma tabela de fases através do evento *RX_Phase*. Os elementos *Loop* e *EndLoop* indicam início e fim de laços, respectivamente, onde *Loop* tem associado a ele o número de repetições do laço e *EndLoop* o tempo até que o laço seja repetido. Por fim, o evento *PhaseReset* faz com que no momento em que ela é chamada, todas as fases sejam retornadas ao seu estado inicial.

A imagem da aquisição de uma CPMG pode ser vista também na figura 47.

Figura 47 – Visualização do programa completo desenvolvido.

6 Resultados

O principal objetivo dos experimentos realizados foi garantir que todas as funcionalidades implementadas e todos os componentes do equipamento tinham o comportamento esperado.

Para isso, o primeiro experimento idealizado foi a chamada separação de dois meios. Nesse experimento, amostras líquidas com diferentes viscosidades, e portanto, diferentes tempos de relaxação transversal, são medidas através da sequência de pulso CPMG. Em seguida, os dois líquidos são colocados juntos em um mesmo frasco e a medida é refeita. Analisando os resultados, os valores obtidos de T_2 devem coincidir caso não haja erros no equipamento, comprovando que todos os componentes e softwares estão funcionando corretamente.

Em seguida, foram realizadas duas aplicações para meios porosos. Neste caso procurava-se entender se o espectrômetro tinha a resolução necessária para capturar corretamente as informações da porosidade das amostras escolhidas. Para isso, as amostras foram medidas também em um equipamento comercial e os resultados usados como base para comparação com os resultados obtidos com o equipamento desenvolvido. Isso foi importante para verificar a veracidade das medidas feitas no equipamento construído.

Para ampliar as aplicações possíveis, além de uma amostra rochosa, foram medidas também amostras de tecido ósseo, no caso ossos da cabeça do fêmur de boi. As amostras escolhidas apresentavam dois meios porosos bastante distintos: um com poros de tamanho bastante grande (observado qualitativamente) e outro com poros de tamanho bem menores. Essas duas amostras foram escolhidas de forma a representarem um osso saudável (poros menores) e um osso que poderia representar um animal doente com osteoporose. Ambas as amostras foram medidas nos dois equipamentos mencionados anteriormente, e os resultados comparados.

Outra aplicação interessante foi o uso do espectrômetro em experimentos de RMN em campo externo nulo, ou RMN em campo zero, RMNz para sólidos magnéticos. Através de RMNz é possível medir e construir o espectro da amostra e determinar a distribuição dos campos hiperfinos da mesma, além de ser possível observar a oscilação quadrupolar e assim medir o valor do acoplamento quadrupolar da amostra^{35,36}.

No caso de RMNz foi proposto o estudo do espectro do ^{139}La em uma amostra de manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$), através da técnica de varredura em frequência. Já para o estudo do acoplamento quadrupolar em RQN, foi proposta a atuação de um

campo magnético fraco em uma amostra de KClO_3 , para observar a separação das quatro linhas espectrais.

6.1 Separação de dois meios.

Neste primeiro momento, foi escolhido realizar o estudo da identificação de dois fluidos utilizando óleo de soja (5ml) e água (10ml). Para analisar a separação dos dois meios foi aplicada a sequência CPMG primeiramente nas amostras em frascos separados. O pulso de $\pi/2$ calibrado foi de largura $t=9\mu\text{s}$ e o tempo ao eco utilizado em todos os experimentos foi $t_E = 400\mu\text{s}$.

Com as amostras medidas em frascos separados, foram obtidas as curvas de decaimento mostradas na Figura 48.

Figura 48 - Separação de dois meios, decaimento exponencial obtido através da medida do tempo de relaxação T_2

Para determinar a constante T_2 foram utilizados dois métodos de ajuste exponencial sendo o primeiro um ajuste multiexponencial discreto, que necessita que o usuário entre um número finito de exponenciais que serão utilizadas para o ajuste da curva. Por se tratar de duas amostras contendo um único fluido, foi feita uma tentativa ajustando as curvas à apenas uma exponencial, e analisado o resíduo da curva ajustada em relação à curva experimental. Para isso foi utilizado o software de visualização e tratamento de dados *Origin 8.0*.

Figura 49 - Ajuste mono exponencial das amostras de água e óleo (a e c) e o respectivo resíduo (diferença entre o ajuste e o sinal) (b e d), os valores de T_2 observados estão na Tabela 6.1.

A Figura 49 (a) ilustra o ajuste mono exponencial para a amostra de água e em (c) para a amostra de óleo, os valores de T_2 observados estão na Tabela 6.1. É possível observar em (b) que a média do resíduo é próxima de zero, o que leva a crer que o ajuste mono exponencial é uma boa aproximação à curva, apresentando um alto índice de correlação ($r=0,99987$). No caso da amostra de óleo, a curva ajustada em (b) apresenta pouca correlação com a curva experimental, apesar do índice de correlação também estar próximo de 1 ($r = 0,98864$). De fato, a curva de resíduo em (d) apresenta uma grande variação, provando que a aproximação mono exponencial não é suficiente para descrever a curva experimental para o óleo.

Por esse motivo, as curvas foram ajustadas a uma curva de decaimento bi-exponencial e os resultados e as respectivas curvas de resíduos podem ser visualizados na Figura 50.

Figura 50 - Ajuste bi exponencial das amostras de água e óleo (a e c) e o respectivo resíduo (diferença entre o ajuste e o sinal) (b e d), os valores de T_2 observados estão na Tabela 6.1.

É possível ver que a curva de resíduos para água na Figura 50 (b) e para o óleo em (d) apresentam média muito próxima de zero. Visualmente em (a), o ajuste para a amostra de água não apresenta grande diferença do que foi observado para a curva apresentada na Figura 49. Por se tratar de uma amostra contendo apenas água, apesar de conter impurezas, era esperado que o processo de relaxação médio dos núcleos de hidrogênio apresentasse pouca variação, sendo possível aproximar tempo de relaxação transversal total para uma única constante.

Já o ajuste para a amostra de óleo em (c) é claramente mais fiel à curva experimental do que foi obtido anteriormente. Como o óleo de soja é um composto muito mais complexo que a água, os campos locais sentidos por diferentes núcleos de hidrogênio dentro da molécula terão uma maior variação. Desta forma o tempo médio de decaimento exponencial do processo de relaxação compreenderá mais de uma componente. No caso, observando a curva de resíduos, duas componentes apresentam uma boa aproximação para esta amostra.

Ambos os casos apresentaram índice de correlação maior que no caso anterior, $r = 0,99998$ para o ajuste à curva experimental da amostra de água e $r = 0,99987$ para a curva experimental da amostra de óleo.

A Figura 51 mostra o resultado obtido para as duas amostras no mesmo frasco, em comparação com as curvas obtidas separadamente. O experimento foi rodado com os mesmos parâmetros que o anterior. Pode-se notar que a curva observada para as duas amostras juntas apresenta características das duas curvas anteriores.

Figura 51 - Em (a) decaimento exponencial para as amostras de óleo e água juntas em um mesmo frasco, juntamente com o ajuste bi-exponencial. Em (b) a curva de resíduo relacionada.

Como neste caso já era esperado ao menos duas contribuições à curva, o ajuste realizado foi o bi exponencial. A Figura 50 (b) ilustra a curva de resíduos para este ajuste. Através desta curva é possível notar que o ajuste não é perfeito, já que há uma pequena oscilação que pode ser observada, mas assim como anteriormente no ajuste mono exponencial para a água, a média do ruído é muito próxima de zero, gerando um coeficiente de correlação muito próximo de 1 ($r = 0,99899$).

A Tabela 6.1 resume os valores obtidos para os três ajustes e os tempos T_2 obtidos em cada caso.

Tabela 6.1 - Valores para T_2 para os ajustes biexponenciais para a amostra de água, óleo e água e óleo juntas respectivamente.

Amostra	Ajuste Mono Exponencial		Ajuste Bi Exponencial		
	T_2 (s) mono	Coeficiente Correlação (R)	T_{21} (s)	T_{22} (s)	Coeficiente Correlação (R)
Água	2,08	0,99987	0,68	2,20	0,99998
Óleo	0,12	0,98864	0,05	0,20	0,99987
Água e Óleo	-	-	0,10	2,10	0,99899

Para a água, a contribuição principal para o tempo de relaxação é o apresentando no tratamento mono exponencial, por volta de 2 segundos. Na literatura é possível encontrar a medida do tempo de relaxação transversal para a água na ordem de segundos, o que condiz com o resultado encontrado.

Para o óleo, pode-se notar também que este apresenta tempo de relaxação muito mais curto, com uma grande variação da distribuição (de 50ms até 200ms).

O tempo de relaxação para fluidos está intimamente relacionado com a viscosidade dos mesmos, como foi discutido anteriormente. O tempo necessário para um fluido relaxar é inversamente proporcional à sua viscosidade dinâmica, mantendo-se a temperatura constante.

A viscosidade do óleo de soja, medido com um viscosímetro em laboratório é aproximadamente 50 cP à temperatura ambiente. Já a água tem viscosidade tabelada de 0.8 cP. Isso mostra que os tempos obtidos para cada fluido são condizentes com o esperado, pois como a relação entre T_2 e a viscosidade é inversamente proporcional¹ para meios líquidos, a diferença entre os dois tempos de relaxação deveria ser de aproximadamente uma ordem de grandeza, o que foi observado nesta primeira aproximação.

Para as duas amostras juntas, os tempos de relaxação dados pelo ajuste ao decaimento mostram um valor muito próximo ao ajuste mono exponencial para a água e outro valor que é um valor intermediário do ajuste bi exponencial para o óleo.

No entanto, esta separação não permite concluir que a amostra contém os dois meios, dando apenas um indício da existência dos mesmos. Para verificar realmente a separação dos dois meios, foi utilizado o segundo método de ajuste exponencial às curvas, através do método da transformada inversa de Laplace (iLT)³². Este não necessita do operador para definir o número de

exponenciais que irão compor a curva de ajuste, mas o operador influencia na definição do parâmetro de regularização α .

Como explicado no capítulo anterior, este parâmetro de regularização é escolhido de forma a rejeitar resultados de múltiplos picos, funcionando como um filtro passa-baixa diminuindo as incertezas produzidas pela transformada inversa de Laplace, e de forma a não forçar os pontos vizinhos ficarem próximos demais entre si, tornando as distribuições de relaxometria demasiadas largas. A escolha é feita através do método da parcimônia comentado anteriormente. Normalmente, o parâmetro pode ser diferente para cada experimento, variando conforme a razão sinal-ruído do mesmo. Mas neste caso, para que fosse possível a comparação das distribuições finais para cada experimento, manteve-se o parâmetro fixo em $\alpha = 100$.

Através da iLT adquire-se uma distribuição dos tempos de relaxação T_2 , como mostra a Figura 52. A amplitude da distribuição representa a quantidade de núcleos H^1 na amostra que contribuem para aquele determinado tempo de relaxação transversal.

Figura 52 - iLT das amostras medidas separadamente. A amostra de óleo, em laranja tem variação de tempos de relaxação condizentes com o ajuste bi exponencial (20ms até 260ms). Já a água, em azul, tem uma distribuição larga (600ms até 6 segundos).

A Figura 52 mostra boa relação aos valores das aproximações exponenciais feitos anteriormente. Comparando estes valores com os apresentados na Tabela 6.1, nota-se que os valores T_{21} e T_{22} tanto para o óleo quanto para a água correspondem em ordem de grandeza aos

pontos iniciais de cada distribuição. Para a água, o uso de um α tão alto que ocasiona a variação tão grande dos tempos de relaxação, no entanto a padronização é necessária para que seja possível a comparação posterior com a curva de distribuição dos fluidos medidos juntos.

Tomando o pico de cada curva, obtém-se $T_{2\text{óleo}} = 0,76\text{ s}$ e $T_{2\text{água}} = 2,15\text{ s}$. Para a água, isso mostra que uma boa aproximação para o T_2 médio desta amostra é 2 segundos, como obtido anteriormente. Para o óleo, um T_2 médio não se aplica, já que nos dois ajustes realizados foi possível concluir que há ao menos duas contribuições aos tempos de relaxações distintas.

Este resultado foi comparado com a distribuição obtida para os líquidos em um mesmo frasco, como mostrado na Figura 53.

Figura 53 - Transformada de Inversa de Laplace das amostras de água, óleo e água e óleo juntas. Em (a) as três curvas são apresentadas separadas e em (b) as curvas são apresentadas juntas.

Na Figura 53 (a) é possível observar a curva de distribuição de tempos de relaxação transversal para a medida dos dois líquidos no mesmo frasco (em verde). A separação dos dois meios é evidente, e sabendo previamente o comportamento dos tempos de relaxação dos dois meios é fácil identificar a contribuição de cada meio nas curvas encontradas. Isso fica ainda mais claro em (b) onde estão as curvas sobrepostas. A variação de T_2 encontrada para o óleo é praticamente coincidente (variando de 18 ms a 260 ms).

Para a água ocorreu uma variação um pouco maior do que foi encontrado anteriormente de $2,15\text{ s}$ para $2,01\text{ s}$. A imprecisão maior na medida da água é condizente com o esperado pelo tempo de decaimento ser maior. Experimentalmente, o tempo de decaimento ser maior implica na

aquisição de um número maior de ecos, o que é limitado pela memória da placa. Além disso, adquirir um número maior de pontos permite a introdução de mais ruído no experimento.

Este resultado mostra que a transformada inversa de Laplace indicou corretamente a presença de dois elementos distintos na amostra, e as duas distribuições correspondem corretamente às das amostras medidas separadamente. Desta forma, o equipamento mostrou ter resolução suficiente para identificar diferentes regiões da amostra que tenham diferentes tempos de relaxação transversal. Isso mostra que as seqüências utilizadas para a calibração de pulso, ajuste da ressonância e CPMG foram implementadas corretamente.

6.2 Aplicação em meios porosos.

A utilização do equipamento para a caracterização de meios porosos é a funcionalidade principal que se deseja atingir. Dentre diversos métodos para esta caracterização está a aplicação da seqüência de pulso CPMG às amostras porosas saturadas com água ou óleo. Como explicado anteriormente, a razão superfície-volume de cada poro da amostra está fortemente conectada com o tempo de relaxação transversal do líquido contido dentro do poro, no caso de difusão rápida.

Existem várias áreas onde esta informação é de grande valia, dentre elas na extração de petróleo. No entanto, por RMN ser uma técnica não invasiva, muitos estudos surgiram na aplicação deste mesmo método para o estudo de porosimetria em tecido biológico, principalmente na determinação da porosidade de ossos. Com isso em mente, a avaliação de um meio poroso através da medida do tempo de relaxação transversal foi aplicada a dois tipos de amostras: uma amostra de rocha porosa, no caso arenito e duas amostras diferentes de ossos extraídos da cabeça do fêmur de boi.

6.2.1 Preparação das amostras

A amostra de arenito constitui-se de uma amostra cilíndrica limpa de 2,5cm de diâmetro por 3 cm de altura, fornecida pela Petrobrás, como mostra a Figura 54:

Figura 54 - Amostra de Rocha Porosa de Arenito

As amostras de osso foram cortadas também em formato próximo ao cilíndrico, e limpas de forma a remover toda a medula óssea, como mostra a Figura 55.

Figura 55 - Amostras de osso da cabeça de boi. Em (a) tem-se a primeira amostra, com poros menores, e em (b) está a segunda amostra, com poros bem maiores, representando uma amostra de tecido ósseo possivelmente osteoporosa. As mesmas amostras foram observadas também através de microscopia eletrônica (à direita).

Após serem limpas e secas, as amostras foram imersas em um recipiente com água deionizada, no caso água Milli-Q. A água nestes recipientes é previamente preparada de forma a retirar possíveis bolhas de ar para que estas não penetrem nos poros no processo de saturação. O processo de saturação envolve os recipientes serem colocados em uma bomba de vácuo até ser verificado que não há mais bolhas de ar saindo das amostras.

Após a saturação, as amostras são retiradas dos recipientes com água e sua superfície é levemente seca. Por fim as amostras são enroladas em papel filme PVC para depois serem colocadas na sonda. Este procedimento é necessário para impedir uma evaporação rápida do líquido dos poros provocada principalmente pelo calor gerado pelo magneto resistivo e também pelos próprios pulsos que aquecem a bobina da sonda. Assim, quando uma medida é terminada, todo o processo é repetido para garantir a saturação das amostras antes que uma nova medida seja iniciada.

Para realizar o controle do que é observado através da iLT, inicialmente foi realizada a medida da água Milli-Q utilizada nos experimentos. O sinal obtido pode ser observado na Figura 56:

Figura 56 - Experimento de CPMG para um frasco contendo uma amostra de água Milli-Q. Em (a) está o decaimento exponencial medido no equipamento desenvolvido e em (b) está a distribuição de tempo de relaxação correspondente.

Assim como o experimento anterior, na separação de dois meios, foram aplicados os dois métodos de ajuste exponencial. No caso da transformada inversa de Laplace, manteve-se o parâmetro de regularização α em 100, aplicando-se o mesmo princípio da parcimônia explicado anteriormente. Muito similarmente ao resultado anterior para a água com impurezas, o valor obtido para T_2 está na ordem de segundos (2,20s). O mesmo resultado é observado na iLT, no pico da distribuição obtida.

Em comparação ao resultado obtido anteriormente para a água, houve um pequeno aumento no tempo de relaxação transversal. Esse aumento é esperado, já que a remoção de impurezas na água, como sais que podem ser fontes de interações magnéticas mais fortes com o campo externo, pode diminuir a taxa de relaxação dos spins, provocando um aumento do tempo de relaxação.

Após as amostras preparadas foram realizados dois experimentos distintos. No caso das amostras de tecido ósseo, por serem duas amostras com tamanho de poros bastante distintos, foi proposto realizar a medida do tempo de relaxação transversal mantendo-se o mesmo campo, no caso 2MHz com o magneto desenvolvido, e utilizar dois consoles diferentes, o RadioProcessor e outro console completamente comercial (Discovery da empresa Tecmag).

O objetivo deste experimento foi averiguar se o software de controle desenvolvido juntamente com o hardware da placa tem sensibilidade suficiente para capturar toda a informação da estrutura porosa da mesma forma do que seria obtido em um console comercial.

Já no caso da rocha, o experimento foi contrastar o resultado obtido usando o equipamento desenvolvido como um todo, com outro equipamento completamente comercial que utiliza um magneto permanente de 20MHz e novamente o console Discovery da empresa Tecmag. Essa comparação permitiu verificar se o equipamento como um todo produzia resultados dentro do esperado do que é observado em um equipamento comercial.

6.2.2 Amostras porosas de tecido ósseo.

O tecido ósseo é uma estrutura que pode ser descrita como um meio poroso confinando um fluido, que no caso é a medula óssea. Vários estudos^{2,3,49} vêm sendo realizados na aplicação de RMN para caracterizar a estrutura porosa dos ossos, mas existem dificuldades. Além dos efeitos conhecidos que alteram a taxa de relaxação em rochas também existem no tecido ósseo, o ambiente químico em que o próton se encontra dentro da medula também influencia fortemente na relaxação total do sistema⁴⁹, o que torna o problema de caracterizar a estrutura porosa em vivo ainda mais complexo.

Utilizando amostras limpas, com a medula removida, foi demonstrado que amostras de tecido ósseo saturadas com água apresentavam uma boa aproximação ao regime *fast-exchange* e as medidas em baixo campo eram capazes de obter curvas de distribuição dos tempos de

relaxação proporcionais ao que era observado na medida direta da razão superfície-volume⁵⁰ dos poros.

Por esse motivo, foram escolhidas duas amostras limpas de tecido ósseo extraídos da cabeça do fêmur de boi com estrutura porosa bastante distinta. Esta diferença do tamanho dos poros das amostras já pôde ser observada na Figura 55. Estas imagens, no entanto, não permitem averiguar a estrutura interna das amostras. Para isso foram feitas imagens de raio-X da seção transversal das duas amostras. Estas imagens foram realizadas para o volume total das amostras, sendo que a separação entre cada seção transversal era de 3,9 μ m. Um exemplo das imagens observadas estão apresentadas na Figura 57 a e b.

Figura 57 - Seções transversais de imagens de raio X das amostras de ossos.

Para ambas as amostras, as imagens das seções transversais apresentaram pouca variação do que está exemplificado na Figura 57 por todo seu volume. A primeira amostra, menos porosa, referida como amostra 1 está em (a). Pode-se notar que essa amostra de osso contém poros internos pequenos em comparação com (b), com seção transversal variando entre 0,3-7,0 mm. Já a Figura 57 (b) revela que a amostra 2 contém poros grandes, sendo até difícil defini-los. Apesar destas imagens deixam claro a diferença entre as amostras, não é possível afirmar através delas o tamanho real dos poros apenas observado as seções transversais.

Para calibrar a o experimento de CPMG, a primeira amostra medida foi a amostra 2, pois era esperado que seu decaimento fosse mais longo que a amostra 1. Através desta medida preliminar, o tempo ao eco ótimo para obter o sinal completo adquirindo-se todos os ecos foi $t_E =$

800ms para o RadioProcessor, devido a sua limitação de memória na captura de pontos. Já para o espectrômetro comercial, devido a diferenças entre os softwares, o tempo ao eco final calculado foi $t_E = 732\text{ms}$.

A Figura 58 mostra os resultados das duas amostras em cada espectrômetro. As Figura 58 a) e b) apresentam os resultados para a amostra com poros menores, a amostra 1 e as figuras c) e d) os resultados para a amostra 2, com poros grandes

Figura 58 - Curvas obtidas para CPMG das amostras de Ossos.

Para cada console foi realizado um número diferente de médias, pois a razão sinal-ruído no espectrômetro comercial é maior que a observada no RadioProcessor. No entanto, procurou-se minimizar o número de médias por experimento para que a evaporação da água dos poros fosse mínima. Como o tempo de repetição entre médias deve ser alto para garantir o retorno da magnetização ao estado de equilíbrio térmico, o tempo total de uma única média é grande. No caso, foi escolhido o tempo de repetição de 10 segundos entre médias, com o número de médias variando entre 64 médias e 128 médias dependendo da razão sinal-ruído observada.

A Tabela 6.2 mostra os resultados dos ajustes bi-exponenciais aos decaimentos obtidos, como uma primeira aproximação aos sinais. Já é possível observar que há uma boa correlação entre os resultados dos dois consoles.

Tabela 6.2: Valores para T_2 para os ajustes exponenciais para as curvas de CPMG dos ossos

Amostra	espectrômetro	Coefficiente Correlação (R)	$T_{21}(s)$	$T_{22}(s)$
1	RadioProcessor	0,998	0,80	0,20
1	Discovery	0,991	0,70	0,20
2	RadioProcessor	0,998	1,70	0,10
2	Discovery	0,998	1,60	0,60

Esta tabela mostra que a amostra 1 apresenta uma curva de tempos de relaxação mais curtos, indicando poros menores, como já era esperado. Da mesma forma, a amostra 2 apresentou poros de dimensões maiores.

Aplicando-se a transformada inversa de Laplace aos resultados do RadioProcessor, foram obtidas as distribuições da Figura 59. As distribuições de tempo de relaxação mostram uma separação entre os tempos para amostra 1 e amostra 2, e comparando com o resultado para a água livre, pode-se observar que existe uma contribuição grande de tempos de relaxação de água *bulk*, principalmente na amostra de poros maiores.

Figura 59 - Distribuições dos tempos de relaxação das duas amostras de ossos e de água livre.

Comparando estes resultados com as medidas com o espectrômetro comercial, obtivemos as curvas apresentadas na Figura 60. É possível observar que os picos das distribuições são praticamente coincidentes.

Figura 60 - Distribuições dos tempos de relaxação das medidas dos espectrômetros A e B das duas amostras de ossos e de água livre.

Este resultado mostrou que há grande confiabilidade nas medidas realizadas no espectrômetro desenvolvido. Apesar de existirem variações, elas são esperadas, já que o tratamento de dados dos dois espectrômetros é diferente. Além disso, a iLT produz distribuições de tempos de relaxação sensíveis aos pontos iniciais, sendo que pequenas variações ocasionam deslocamento nas curvas.

6.2.3 Aplicação para a área do petróleo – Rocha de Arenito.

As rochas de arenito (do inglês *sandstones*) são rochas compostas principalmente de minerais como quartzo e feldspato, comumente formadas por sedimentação de camadas de areia dentro de rios, lagos e mares. Em sua grande maioria, os reservatórios de petróleo marítimos são formados pela matéria orgânica e sal depositados no fundo do mar e aprisionados por camadas de arenito⁵¹.

Este é um dos motivos pelo qual o estudo de meios porosos em rochas inclui o estudo de amostras de rocha de arenito. No caso, a rocha utilizada neste experimento trata-se de uma amostra de “afloramento”, pois ela não foi retirada de um poço de petróleo, mas sim extraída de regiões próximas à superfície, que possuem a formação rochosa equivalente ao que é encontrado em poços de petróleo.

Diferentemente do que foi realizado para os ossos, em que apenas o console de aquisição e transmissão de sinal e software de controle foi alterado, procurou-se neste caso fazer uma nova comparação. Como a rocha contém uma estrutura porosa com poros de volume bem menor que os ossos, não foi possível fazer uma observação qualitativa do tamanho destes poros via microscopia, como foi feito anteriormente para os ossos. Mesmo imagens via raio-X não fornecem em si a informação do tamanho dos poros, a não ser que seja realizada a reconstrução do meio poroso através de softwares de tratamento de imagens.

Assim, foi proposto com este experimento simular o caso em que toda a informação da estrutura porosa seria adquirida apenas através da distribuição dos tempos de relaxação.

Aplicando-se a sequência CPMG em primeiramente um experimento teste, como foi feito para as amostras de osso, foi possível determinar o tempo ao eco $t_E=600\text{ms}$, com o qual foi possível adquirir todo o decaimento do sinal. O resultado pode ser visualizado na Figura 61.

Figura 61 - Medida da relaxação transversal na amostra de rocha saturada em água Milli-Q. O decaimento exponencial obtido pelo experimento de CPMG está em (a) e em (b) está o resultado da aplicação da iLT

Por ser um meio bastante estudado, sabe-se que o comportamento da distribuição de poros em uma estrutura de arenito é em geral bimodal^{27,31,52}, o que pode ser observado na Figura 61 (b). A magnitude dos tempos de relaxação obtidos também são consideravelmente menores do que foi observado no caso dos ossos, mostrando coerência com o tamanho dos poros esperados para essa amostra.

Outro objetivo deste experimento foi a verificação do próprio magneto de 2MHz. Por se tratar de um magneto resistivo, pequenas variações da corrente que percorre as bobinas ocasionam flutuações no campo, o que poderia influenciar negativamente no resultado deste experimento que exige uma grande sensibilidade e estabilidade do equipamento.

Por este motivo, esta mesma amostra foi medida em um equipamento completamente comercial, utilizando novamente o espectrômetro Discovery, e um magneto permanente de 20MHz. O resultado obtido comparado ao resultado observado no equipamento desenvolvido pode ser visualizado na Figura 62. Pode-se notar que o comportamento da distribuição dos tempos de relaxação é igual para ambas as curvas, denotando que o resultado adquirido no equipamento desenvolvido é coerente com a distribuição de tamanho de poros esperada.

Figura 62 - Distribuição de tempos de relaxação transversal em 2MHz (linha preta) e em 20MHz (vermelho tracejado)

O deslocamento da magnitude dos tempos de relaxação T_2 entre as duas curvas é devido principalmente à diferença do campo B_0 aplicado. Devido ao termo de contribuição da taxa de relaxação relacionado à difusão, quanto maior é o campo externo, maior é a taxa de relaxação do sistema, e por seqüência, o tempo T_2 diminui.

Apesar das curvas apresentarem um comportamento muito similar, existe pequenas variações em relação à contribuição de menor intensidade, provinda de poros menores.

Como neste caso, o número de médias necessário para obter uma boa razão sinal-ruído para o RadioProcessor foi considerável (128 médias), foi realizada uma investigação do efeito do número de médias no sinal adquirido.

A Figura 63 mostra o resultado obtido para o experimento com 16, 128, 512 e 2048 médias. Com apenas 16 médias, o ruído é muito intenso, o que faz que a informação para tempos de relaxação curtos seja perdida, pois estas medidas exigem uma alta sensibilidade da medida. Já para 128 médias o resultado já elimina os erros observados sem que haja uma grande variação da magnitude dos tempos T_2 observados.

Figura 63 - Distribuição de tempos de relaxação transversal em 2MHz para diferentes número de médias aplicado.

Aumentando-se o número de médias, as curvas passam apresentar um maior desvio do que foi observado com poucas médias. Pelo experimento tornar-se muito longo, já que a cada média o tempo de espera de 10s é mantido, o efeito da instabilidade do campo fica mais evidente pelo efeito da difusão dos núcleos. Além disso, existe a própria desaturação da amostra, pelo excesso de tempo de experimento.

No entanto, apesar deste efeito estar associado às pequenas oscilações do campo, o resultado mostrou que o efeito só se torna relevante para uma quantidade demasiadamente grande de médias, o que já não é desejado, pois deseja-se que o experimento possa ser realizado o mais rápido possível, com poucas médias.

Apesar de algumas melhorias serem necessárias, principalmente no aumento da razão sinal-ruído observada nos experimentos, o equipamento mostrou que os resultados em meios porosos apresentam boa correlação com o que é observado nos equipamentos comerciais.

6.3 Aplicação em Campo Zero e RQN.

Como explicado anteriormente, a existência de campos magnéticos hiperfinos em sistemas magneticamente ordenados permite que estes materiais possam ser estudados através de espectroscopia por RMN sem a aplicação de um campo externo. Núcleos como ^{139}La , ^{55}Mn entre outros possuem campos hiperfinos fortes.

Um material que vem sendo muito estudado por suas propriedades magnéticas e aplicabilidade em células a combustível^{53,54} é a manganita de lantânio dopada com estrôncio. Para verificar então a aplicação do software desenvolvido juntamente com a placa RadioProcessor para este tipo de material, foi realizada a medida do espectro de RMNz de ^{139}La em uma amostra cerâmica de $\text{Sr}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{MnO}_3$.

A temperatura crítica de ordenamento desta amostra é 316K, portanto para que seja possível medi-la, a amostra é colocada em uma sonda de temperatura fixa, construída também em nosso laboratório e usada em muitos trabalhos^{13,35}. Esta sonda então é colocada dentro de um container de Hélio líquido e conectada ao RadioProcessor.

Por se tratar de um material magnético, seu espectro total é muito largo e não pode ser observado apenas com uma única medida, mas sim com a medida de variação de frequência. Para realizá-la, um vetor de frequências foi construído e para cada frequência um experimento de

tempo ao eco era realizado e a intensidade do eco observada. O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 64.

Figura 64- Espectro em RMNz de uma amostra de $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ obtido no espectrômetro desenvolvido (vermelho) e em um completamente comercial (azul)

A Figura 64 mostra que o espectro observado é coincidente com obtido pelo console comercial, mas contém algumas variações grandes em regiões em que o sinal é pouco intenso. O que ocorre aqui é grande quantidade de ruído que é capitado neste tipo de experimento.

Como este é um experimento de variação de frequência, não é possível utilizar um sistema de filtragem especializado, como foi utilizado para os experimentos anteriores em 2MHz. Neste caso, foi utilizado um filtro de banda larga, que para este equipamento não é suficiente para eliminar sinais espúrios em regiões com pouco sinal, mesmo realizando-se uma quantidade razoável de médias, no caso 512 médias por ponto. No entanto, neste caso a quantidade de médias não é um problema tão grave quanto nos experimentos de porosimetria, pois o tempo de repetição é consideravelmente menor (200ms).

Para exemplificar o uso do equipamento agora na captura das informações providas das interações quadrupolares, o experimento é ainda mais simples. Através da aplicação de um único pulso e observação do FID em uma amostra monocristalina de KClO_3 , já foi possível observar a separação das quatro linhas espectrais.

Para isso, a sonda, também construída em laboratório foi colocada sob a influência do campo magnético residual provindo de um magneto supercondutor de 2T presente em nosso laboratório. O resultado após apenas 32 medias pode ser observado na Figura 65.

Figura 65 - Espectro de RQN de ^{35}Cl de uma amostra monocristalina de KClO_3 sob atuação de um campo magnético fraco perturbativo, à esquerda está o FID obtido e à direita sua transformada de Fourier.

7 Conclusões e Perspectivas

Foi possível mostrar através destes experimentos que todos os componentes que compõem o espectrômetro desenvolvido, do magneto resistivo até os softwares de controle, permitem que experimentos importantes sejam realizados.

A separação de dois meios juntamente com os resultados para meios porosos demonstraram que tanto o magneto e seus componentes, quanto a placa RadioProcessor controlada pelo software e interface gráfica, permitiram obter resultados coerentes com os resultados obtidos com outros equipamentos inteiramente comerciais.

O teste inicial resultou no primeiro resultado promissor, no qual dois meios foram perfeitamente identificados através do uso do equipamento desenvolvido completo. Por essa identificação ter sido realizada através da obtenção do tempo de relaxação transversal com a aplicação da sequência de pulso CPMG, este resultado mostrou que o software de controle realiza a interface entre computador-RadioProcessor sem adição de erros à sequência. Pequenos erros, como atrasos entre comunicações nesta interface, poderiam implicar em erros na calibração do pulso de 180° ou em erros sistemáticos na aquisição de dados, o que, por causa da precisão necessária em uma sequência CPMG, propagariam para grandes erros nos resultados finais.

Este resultado possibilitou então o avanço para a realização de medidas em meios porosos, pois ele permitiu averiguar que tanto a estabilidade temporal do campo magnético externo e ruídos provenientes dos componentes eletrônicos quanto possíveis erros sistemáticos no software não prejudicavam o resultado final. Isso foi importante averiguar de antemão, pois no caso da medida de uma amostra porosa como a amostra de arenito, a intensidade do sinal é muito menor do que no caso das amostras líquidas, diminuindo a razão Sinal/Ruído, o que tornaria mais difícil identificar estes erros.

O primeiro experimento, na comparação entre as duas amostras de ossos, a comparação entre os dois consoles possibilitou verificar que os dois equipamentos obtêm os mesmos resultados para a distribuição de T_2 . Este resultado foi definitivo para que pudesse ser concluído que o software realiza o controle corretamente de todos os componentes da placa RadioProcessor.

No entanto, não era possível identificar concretamente a influência da estabilidade temporal do campo magnético externo. Esta verificação foi realizada com o experimento com a amostra de rocha de arenito.

O experimento com a amostra de rocha de arenito simulou um caso real dos experimentos que deveriam ser futuramente realizados com o equipamento. Diferentemente das amostras de ossos, cujos poros eram claramente visíveis a olho nu, a amostra de rocha apresenta poros muito menores, além de conter impurezas paramagnéticas que poderiam influenciar muito no resultado final. A comparação entre os resultados das medidas realizadas em um equipamento completamente comercial e no equipamento desenvolvido mostraram que a forma da distribuição de T_2 é mantida, sendo que o deslocamento entre as curvas é previsto devido ao efeito de difusão.

Este resultado mostrou que mesmo podendo ocorrer pequenas oscilações temporais no campo externo, as informações importantes ao experimento em sua essência é mantida, que é o formato da distribuição. Porém, ainda há o problema da baixa razão sinal/ruído, que implica na realização de um número grande de médias. Fica claro que o número de médias influencia no resultado final, tanto pelas oscilações temporais do campo, quanto pela própria evaporação da água contida nos poros devido ao tempo longo do experimento.

As aplicações em campo zero e RQN permitiram ampliar a aplicação do software desenvolvido e da própria placa RadioProcessor para outros experimentos que podem ser realizados a baixo custo. Em ambos os testes, foi possível adquirir os resultados esperados, no entanto para o caso de campo zero, a filtragem mostrou-se necessária.

Entre as perspectivas deste trabalho está em resolver o maior problema enfrentado em todos estes experimentos, que é a pouca qualidade do sinal devido a captação excessiva de ruído. Existem maneiras de melhorar o sinal através de dispositivos para aumentar o ganho do receptor ou até mesmo através do tratamento posterior do sinal através de filtros digitais, que poderão ser incluídos futuramente no software desenvolvido.

Outra modificação importante ao software será a inclusão do controle de uma bobina de gradiente através da placa RadioProcessor, que ampliará a utilização do equipamento para a caracterização de meios porosos, incluindo medidas do coeficiente de difusão. Além disso, com a evolução ainda maior do software poderão ser inclusas mais placas para serem controladas, o que permitiria realizar experimentos em paralelo.

REFERÊNCIAS

1. DUNN, K.-J.; BERGAMN, D. J.; LATORRACA, G. A. *Nuclear magnetic resonance - petrophysical and logging applications*. Elsevier, 2002.
2. FANTAZZINI, P. Two [¹H]-nuclear magnetic resonance methods to measure internal porosity of bone trabeculae: By solid-liquid signal separation and by longitudinal relaxation. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 1, p. 339, 2004. ISSN 00218979.
3. FANTAZZINI, P.; BROWN, R. J. S.; BORGIA, G. C. Bone tissue and porous media: Common features and differences studied by nmr relaxation. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 21, n. 3-4, p. 227-234, ISSN 0730-725X.. Acesso em: 2003/5.
4. BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Conditions for initial quasilinear t_2^{-1} versus τ for carr-purcell-meiboom-gill nmr with diffusion and susceptibility differences in porous media and tissues. *Physical Review B*, v. 47, n. 22, p. 14823, 1993.
5. GERLACH W., S. O. The magnetic moment of silver atoms. *Zeitschrift Fur Physik*, v. 9, p. 353-355, 1922.
6. RABI, I. I. et al. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Physical Review*, v. 53, n. 4, p. 318, 1938.
7. ABRAHAM, R. J.; FISHER, J.; LOFTUS, P. *Introduction to nmr spectroscopy*. Chichester: Wiley, 1988. ISBN 0471918946.
8. NOBELPRIZE.ORG. The nobel prize in physics 1952. Disponível em: < http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952/ >. Acesso em: January 20.
9. GRANT, D.; HARRIS, R. *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*. New York: Wiley, 2003.
10. GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. *Ressonância magnética nuclear: Fundamentos, métodos e aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste, 1987. 478
11. LEVITT, M. H. *Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance*. John Wiley & Sons, 2001. ISBN 9780471489221.
12. MACOMBER, R. S. *A complete introduction to modern nmr spectroscopy*. New York: Wiley, 357 ISBN 0-471-15736-8.
13. OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA T. J.; SARTHOUR R.S.; FREITAS J. C. C.; DE AZEVEDO, E. R. *Nmr quantum information processing*. Elsevier, 2007. ISBN 9780444527820.

14. FUKUSHIMA, E.; ROEDER, S. B. W. *Experimental pulse nmr: A nuts and bolts approach*. Perseus Books, 1993. ISBN 9780201627268.
15. BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 474, 1946.
16. RUTLEDGE, D. N. *Signal treatment and signal analysis in nmr (data handling in science and technology)*. Elsevier Science, 1996. ISBN 044481986X.
17. KEELER, J. *Understanding nmr spectroscopy*. Wiley, 2005. ISBN 9780470017876.
18. SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. *Multidimensional solid-state nmr and polymers*. Academic Press, 1994. ISBN 9780126266306.
19. HAHN, E. L. Spin echoes. *Physical Review*, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950. ISSN 0031-899X.
20. MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958. ISSN 0034-6748.
21. D'ORAZIO, F. et al. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Physical Review B*, v. 42, n. 16, p. 9810, 1990.
22. WOESSNER, D. E. An nmr investigation into the range of the surface effect on the rotation of water molecules. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, v. 39, n. 2, p. 297-308, 1980. ISSN 0022-2364.
23. BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, v. 73, n. 7, p. 679, 1948.
24. BLOCH, F. Nuclear relaxation in gases by surface catalysis. *Physical Review*, v. 83, n. 5, p. 1062, 1951.
25. BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, v. 26, n. 1, p. 17-24, 1977. ISSN 0022-2364.
26. ZIMMERMAN, J. R.; BRITTIN, W. E. Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: Lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silica gel. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 61, n. 10, p. 1328-1333, 1957. ISSN 0022-3654.
27. KLEINBERG, R. L.; KENYON, W. E.; MITRA, P. P. Mechanism of nmr relaxation of fluids in rock. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, v. 108, n. 2, p. 206-214, 1994.
28. SUN, B.; DUNN, K.-J. Probing the internal field gradients of porous media. *Physical Review E*, v. 65, n. 5, 2002. ISSN 1063-651X 1095-3787.

29. WEAVER, D. L. Diffusion and the "fast-exchange" model. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), v. 37, n. 3, p. 543-546, 1980. ISSN 0022-2364.
30. CARR H.Y., P. E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review*, v. 94, n. 3, p. 8, 1954. ISSN 0031-899.
31. KLEINBERG, R. L.; HORSFIELD, M. A. Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), v. 88, n. 1, p. 9-19, 1990. ISSN 0022-2364.
32. EURYDICE, M. N. D. *Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear*. 2011. 170 (doutorado). Departamento de Física USP, São Carlos.
33. PROVENCHER, S. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, v. 27, n. 3, p. 14, 1982. ISSN 00104655.
34. PROVENCHER, S. Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*, v. 27, n. 3, p. 13, 1982. ISSN 00104655.
35. BRAZ, D. C. *Instrumentação para rmn em campo externo nulo com aplicação ao estudo de ligas de fev no estado de ordenação magnética*. 2010. 165 (mestrado). Departamento de Física, USP, São Carlos.
36. SILVA, R. D. O. *Estudo do composto intermetálico $gdal_2$ via ressonância magnética nuclear em campo magnético externo nulo*. 2009. 131 (mestrado). Departamento de Física, USP, São Carlos.
37. THAYER, A. M.; PINES, A. Zero-field nmr. *Accounts of Chemical Research*, v. 20, n. 2, p. 47-53, 1987. ISSN 0001-4842.
38. GUIMARAES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. John Wiley & Sons, Chichester, 1998. 298 ISBN 0-471-1977-42.
39. ABRAGAM, A. *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, 1961.
40. SEEGER, B. *Handbook of applied superconductivity: Applications*. Institute of Physics Pub., 1998. ISBN 9780750303774.
41. BUSLAEV, J. A.; KOLDITZ, L.; KRAVČENKO, E. A. *Nuclear quadrupole resonance in inorganic chemistry*. DVW, 1987. ISBN 9783326002002.
42. SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance: With examples from solid state physics*. Harper & Row, 1963.

43. VIJ, D. R. *Handbook of applied solid state spectroscopy*. Springer, 2010. ISBN 9781441940889.
44. TELES, J. S.; OLIVEIRA, R.; POLLI, R. S.; VIDOTO, EDSON LUIZ GEA; OLIVEIRA, E. L.; PINTO, D. O. SOARES; BONAGAMBA, TITO JOSÉ. Quantum computation in solid crystals by low field nuclear quadrupole resonance. . Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear - AUREMN. Angra dos Reis: 190-191 p. 2011.
45. LABRIE, R.; INFANTES, M.; VANIER, J. A practical nuclear quadrupole resonance thermometer. *Review of Scientific Instruments*, v. 42, n. 1, p. 26-30, 1971. ISSN 0034-6748.
46. BALCHIN, E. et al. Potential of nuclear quadrupole resonance in pharmaceutical analysis. *Analytical Chemistry*, v. 77, n. 13, p. 3925-3930, 2005. ISSN 0003-2700.
47. GUDMUNDSON, E.; JAKOBSSON, A.; STOICA, P. Nqr-based explosives detection—an overview. Signals, Circuits and Systems, 2009. ISSCS 2009. International Symposium on, 2009. 9-10 July 2009. p.1-4.
48. SULLIVAN, N. S. et al. Efficient fast-recovery scheme for nmr pulse spectrometers. *Revue de Physique Appliquée*, v. 18, n. 4, p. 253-261, 1983-00-00
49. FANTAZZINI, P.; GARAVAGLIA, C.; GUGLIELMI, G. From porous media to trabecular bone relaxation analysis: Spatial variation of marrow 1h relaxation time distributions detected in vitro by quasi-continuous distribution analysis□ □ investigation supported by university of bologna (funds for selected research topics) and by murst. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 19, n. 3, p. 477-480, 2001. ISSN 0730-725X.
50. WANG, X.; NI, Q. *Determination of cortical bone porosity and pore size distribution using a low field pulsed nmr approach*. Hoboken, NJ, ETATS-UNIS: Wiley, 2003. 8
51. SCHLUMBERGER. Schlumberger excellence in education development(seed) birth of a resevoir 2011 Disponível em: < <https://www.planetseed.com/node/15274> >. Acesso em: 03 January.
52. PADHY, G. S. et al. Pore size distribution in multiscale porous media as revealed by ddif-nmr, mercury porosimetry and statistical image analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 300, n. 1-2, p. 222-234, 2007. ISSN 09277757.
53. MARQUES, R. F. C. *Manganita de lantânio dopada com estrôncio obtida por coprecipitação homogênea: Magnetorresistência e magnetorrefletividade*. 2003. (Doutorado). Instituto de Química UNESP, Araraquara.
54. RABELO, A. A. et al. Manganita de lantânio dopada com estrôncio. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador 2005.